

München, 1960

**Heterogene Gleichgewichte
in Alkalihydroxydschmelzen**

Erhard Betz



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554014_0014

Heterogene Gleichgewichte
in Alkalihydroxydschmelzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Erhard Betz

aus

Eichstätt

März 1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Ing. Hermann Lux
2. Prof. Dr. Ing. Egon Wiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1960

Druck: Steinbauer und Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. H. Lux im Institut für anorganische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1958 bis März 1960 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Lux, meinem hochverehrten Lehrer, darf ich an dieser Stelle für die vielen wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit und für das mir entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. E. Wiberg, dem Leiter des Institutes für anorganische Chemie, danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelle Anordnung und Durchführung	4
1. Beschreibung der Versuchsanordnung	4
a) Apparatur	4
b) Optisches Beobachtungssystem	9
2. Durchführung der Versuche	12
III. Der Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes auf die Schmelz- punkte von Kalium- und Natriumhydroxyd	15
1. Kaliumhydroxyd	15
2. Natriumhydroxyd	17
IV. Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme	
K_3VO_4 -KOH- H_2O und Na_3VO_4 -NaOH- H_2O	19
1. Allgemeines	19
2. Die Löslichkeitswerte	19
a) im System K_3VO_4 -KOH- H_2O	19
b) im System Na_3VO_4 -NaOH- H_2O	19
3. Auswertung der Ergebnisse	24
a) KOH-Schmelzen	24
b) NaOH-Schmelzen	25
V. Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme	
K_2CrO_4 -KOH- H_2O und Na_2CrO_4 -NaOH- H_2O	25
1. Allgemeines	25
2. Löslichkeitswerte	25
a) KOH-Schmelzen	25
b) NaOH-Schmelzen	26
3. Auswertung der Ergebnisse	26
a) KOH-Schmelzen	26
b) NaOH-Schmelzen	27
VI. Heterogene Gleichgewichte in den Systemen	
K_2MnO_4 -KOH- H_2O und Na_3MnO_4 -NaOH- H_2O	35
1. Allgemeines	35
2. Die Versuchsergebnisse	36
a) KOH-Schmelzen	36
b) NaOH-Schmelzen	36
VII. Qualitative Versuche mit manganathaltigen Alkalihydroxyd- schmelzen	40
1. Allgemeines	40

	Seite
2. Die Versuchsanordnung	40
a) Die Apparatur	40
b) Durchführung der Versuche	42
3. Verhalten manganathaltiger Schmelzen gegen Reduktions- mittel	43
4. Verhalten manganathaltiger Schmelzen gegen Oxydations- mittel	44
VIII. Zusammenfassung	45
IX. Literaturverzeichnis	47

I. Einleitung

Bei Durchsicht der Literatur stösst man auf eine Reihe von Arbeiten über Löslichkeitsgleichgewichte von oxydischen Salzen in Alkalihydroxydlösungen, so z. B. über die Systeme Na_3PO_4 - NaOH - H_2O , K_3PO_4 - KOH - H_2O (1), K_2MoO_4 - KOH - H_2O (2) oder K_3VO_4 - KOH - H_2O (3). Derartige Systeme verdienen aus mehreren Gründen eine genauere Untersuchung. Ganz abgesehen von technischen Anwendungen, wie sie etwa bei Systemen mit Na_3PO_4 oder K_2MnO_4 naheliegen, sind hier wegen des extrem hygroskopischen Charakters von NaOH und KOH interessantere Zustandsdiagramme als in anderen Fällen zu erwarten. Im übrigen sind unsere Kenntnisse schon bei den grundlegenden Systemen NaOH - H_2O und KOH - H_2O äusserst lückenhaft. Die Untersuchung der genannten Systeme interessierte aber vor allem wegen der Zusammensetzung der im Gleichgewicht vorliegenden Salze. Hier kamen einerseits Änderungen in Betracht, die durch den Wechsel der Oxydationsstufe bedingt sind, andererseits sind in der Literatur zahlreiche Salze beschrieben, die ein Mol Alkalioxyd mehr enthalten sollen, als es der Orthoform entspricht und schliesslich war im Laufe der letzten Jahre von H. Lux und R. Kuhn, G. Öser und G. v. Szadkowski mit Hilfe sehr genauer Analysen nach der Rest-Methode festgestellt worden, dass manche dieser oxydischen Salze überhaupt nicht stöchiometrisch zusammengesetzt sind, sondern bis etwa $\frac{1}{4}$ Mol- NaOH -Überschuss enthalten und somit den Charakter von Einschlussverbindungen aufweisen. Die Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse geht auch daraus hervor, dass auch die wenigen oben genannten Beispiele nur bis zu Temperaturen von höchstens 100° untersucht worden sind und lediglich über das System K_2CrO_4 - KOH (4) einige grob qualitative Angaben über die Löslichkeit bei höherer Temperatur vorhanden waren. Der Grund für den Tiefstand unserer Kenntnisse liegt zweifellos in der hohen Agressivität dieser Systeme, für deren Untersuchung bisher weder ein geeignetes durchsichtiges Gefässmaterial noch eine geeignete Methode zur Verfügung standen.

Angesichts dieses Sachverhalts lag es nahe, die vor kurzem von H. Lux und T. Niedermaier (5) für Extinktionsmessungen ausgearbeitete Methode der "hängenden Schmelzen" heranzuziehen, da sie eine unmittelbare genaue Beobachtung der Schmelzen und des Erstarrungsvorgangs ermöglicht. Man kann somit eine Bestimmung der Löslichkeit durch Aufsuchen der Lösungstemperatur einer gegebenen Mischung vornehmen. Dieses Verfahren erscheint auch deshalb besonders geeignet, weil wenigstens im Prinzip mit einer entsprechenden Vergrösserung und polarisiertem Licht eine Unterscheidung von Kristallformen möglich ist und weil eine sehr hohe Genauigkeit und Empfindlichkeit erzielt werden kann. Das Verfahren ist überdies auch bei sehr hohen Temperaturen und für Versuche von langer Dauer anwendbar und man darf wohl

behaupten, dass es zumindest bei durchsichtigen Salzschnmelzen der thermischen Analyse weit überlegen ist.

Ein weiterer Anlass, die Löslichkeit oxydischer Salze der genannten Metalle in Alkalihydroxydschnmelzen systematisch zu untersuchen, war schliesslich dadurch gegeben, dass gleichzeitig die homogenen Gleichgewichte der Manganate (V) und (VI) und der Ferrate mit Hilfe von Extinktionsmessungen bearbeitet wurden. Durch Beobachtungen der Mischkristallbildung sollte versucht werden, die Frage zu klären, welcher Oxydationsstufe die bei den Ferraten beobachteten Extinktionskurven zugehören. Da bei den Ferraten und Manganaten ausserordentlich leicht ein Wechsel der Oxydationsstufe eintritt, wurden zunächst Untersuchungen an Vanadat (V) und Chromat (VI) ausgeführt, da man erwarten durfte, dass deren Oxydationsstufe unter den eingehaltenen Bedingungen unverändert bleibt.

Die Alkalihydroxydschnmelzen sind ebenso wie die Alkalifluoridschnmelzen recht gute Lösungsmittel für die verschiedensten Oxyde und bieten den Vorteil, schon bei ziemlich niedriger Temperatur zu schnmelzen. In Gegenwart eines ausreichenden Wasserdampfpartialdruckes lässt sich die Temperatur in weiten Grenzen verändern und es bieten sich interessante Möglichkeiten im Hinblick auf das Auftreten von Hydraten. In Alkalihydroxyd- und Alkalioxydschnmelzen werden praktisch alle Metalloxyde zu anionischer Funktion gezwungen. Aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve der oxydischen Salze können Schlüsse auf die Bildung von Hydraten oder das Auftreten anderer Oxydationsstufen gezogen werden.

Bei Umsetzungen in derartigen Schnmelzen ist es nötig, die Alkalität zu messen; das Redoxpotential wird im allgemeinen durch den Sauerstoffpartialdruck der mit der Schnmelze im Gleichgewicht stehenden Atmosphäre bestimmt sein. Die BRÖNSTED'sche Säure-Base-Definition ist auf die hier angeführten protonenfreien Systeme nicht ohne weiteres anwendbar, sie lässt sich aber nach H. Lux(7) sinngemäss erweitern und ermöglicht in der allgemeinen Form



eine widerspruchsfreie und übersichtliche Darstellung der in solchen Schnmelzen vor sich gehenden Umsetzungen. In oxydischen Schnmelzen übernimmt also das $\text{O}^{\cdot\cdot-}$ -Ion die Rolle des H^+ -Ions im wässrigen Medium; dabei reagiert eine Schnmelze dann alkalisch, wenn die $\text{O}^{\cdot\cdot-}$ -Aktivität gross, und sauer, wenn sie klein ist. Bei Anwendung obiger Gleichung ist z.B. PO_4^{3-} die zur korrespondierenden Säure PO_3^- zugehörige "Base".

Wie in allen oxydischen Schnmelzen ist die $\text{O}^{\cdot\cdot-}$ -Aktivität auch in Alkalihydroxydschnmelzen vom Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre über der Schnmelze abhängig und es ist zu erwarten, dass das Gleichgewicht



von grossem Einfluss auf andere Gleichgewichte in solchen Schmelzen ist.

Die O^{--} -Aktivität ist ausserdem nach der Gleichung



noch abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. In den meisten Fällen kann auf die Gegenwart von Sauerstoff nicht ganz verzichtet werden, da sonst bei den hier zu untersuchenden Gleichgewichten niedrigere Oxydationsstufen entstehen, was die Verhältnisse weiter komplizieren würde. Über die Grösse der Peroxydkonzentrationen war lange Zeit nichts bekannt; erst in einer kürzlich erschienen Arbeit von H. Lux und R. Kuhn (8) wurde die Peroxydbildung in Alkalihydroxydschmelzen eingehend untersucht. Über den Einfluss des Peroxyds auf die Löslichkeitsverhältnisse ist bisher nichts bekannt. Es wurde daher versucht, die Peroxydkonzentration so niedrig als möglich zu halten.

Es war somit das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Löslichkeiten der Alkaliverbindungen von Vanadium(V), Chrom(VI) und Mangan in Alkalihydroxydschmelzen unter definierten Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdrucken im Temperaturbereich von 100-500° genau zu bestimmen und die dabei auftretenden Probleme soweit als möglich zu klären.

II. Experimentelle Anordnung und Durchführung

1. Beschreibung der Versuchsanordnung

a) Apparatur

Wegen des stark aggressiven Charakters der Schmelzen konnten Gefässe aus durchsichtigen Stoffen nicht verwendet werden, da kein derartiges Material bekannt ist, das diesen Schmelzen auch nur einigermaßen widersteht. Die von H. Lux und T. Niedermaier entwickelte Methode der "hängenden Schmelzen" ermöglichte es erstmals, Löslichkeitsgleichgewichte in aggressiven Schmelzen und bei hoher Temperatur unmittelbar zu beobachten und Löslichkeitswerte unter definierten Bedingungen quantitativ festzulegen.

Die Methode beruht im Prinzip darauf, dass man eine Flüssigkeitssäule in einem senkrecht stehenden, beiderseits offenen Rohr mit Hilfe eines von unten wirkenden, geringen, äusserst empfindlich regelbaren Gasüberdrucks in der Schwebe halten kann. Man richtet es so ein, dass die Flüssigkeit oder Schmelze am unteren Ende des Rohres austeht und dort eine möglichst plane Fläche bildet. Schickt man nun durch die Flüssigkeitssäule einen Lichtstrahl, so wird - ebenso wie an einer planparallel geschliffenen Wand - nur ein geringer Teil des Lichtes reflektiert; der Hauptteil dringt durch die Flüssigkeit und kann durch ein geeignetes Linsensystem gesammelt werden. Der obere Flüssigkeitsmeniskus wird dadurch plan gehalten, dass man ihm eine grosse Oberfläche bietet; man verwendet daher einen runden Messtiegel, der in Abb. 1 wiedergegebenen Form.

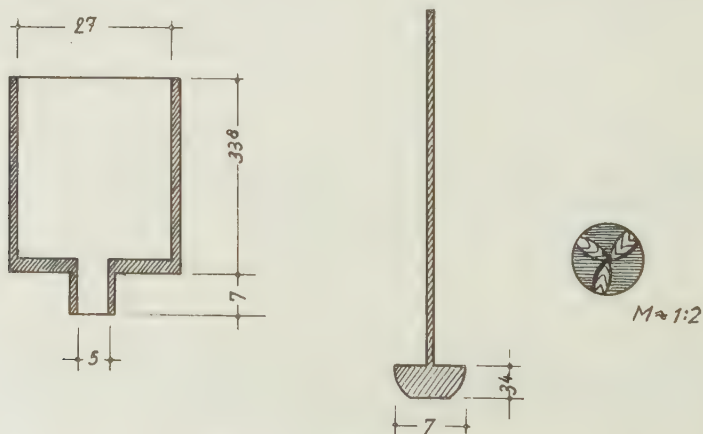


Abb. 1 Messtiegel

Der Durchmesser des oberen Flüssigkeitsmeniskus muss so gross gehalten werden, dass die an der Randzone auftretende Adhäsion den im Gesichtsfeld liegenden Teil des Meniskus nicht mehr beeinflusst. In einem solchen Messtiegel braucht also nur noch der untere Flüssigkeitsmeniskus durch Feineinstellung des Druckes plan gehalten werden. Die Schmelze ändert dann den geometrischen Strahlengang der optischen Anordnung nicht und übt keine unerwünschte Linsenwirkung aus.

Damit sich die Gleichgewichte in den Schmelzen einstellen konnten, mussten sie eine genügend lange Zeit in einer definierten Atmosphäre gehalten werden. Die Zusammensetzung des Gasstromes durfte sich während dieser Zeit nicht verändern; zur Herstellung des Gasgemisches wurde der einer Stahlflasche über ein Reduzierventil entnommene Stickstoff in einem mit PTS-Katalysator gefüllten Kupferturm vom Sauerstoff befreit (vgl. Abb. 2). Zwischen Bombe und Kupferturm befand sich ein Überdruckventil und ein mit Silikagel gefülltes U-Rohr, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde, um im Gas enthaltene Öldämpfe zu entfernen. Hinter dem Kupferturm folgte ein mit CaCl_2 gefüllter Trockenturm und ein Regulierhahn.

Der Sauerstoff wurde ebenfalls einer Stahlflasche entnommen. Der Weg des Sauerstoffs führte über ein mit Silikagel gefülltes U-Rohr, ein Überdruckventil, einen zur Entfernung der Feuchtigkeit mit CaCl_2 gefüllten Trockenturm sowie einen Regulierhahn und vereinigte sich mit der Stickstoffleitung. Das so erhaltene Gasgemisch konnte nun mittels eines Dreiwegehahns entweder über zwei mit P_2O_5 gefüllte Trockentürme oder über einen Sättiger dem Reaktionsgefäss zugeleitet werden. Rotamesser, die ursprünglich in die O_2 - und N_2 -Leitung eingebaut waren, mussten entfernt und durch Strömungsmesser ersetzt werden, die mit Paraffinöl beschickt und mit einer austauschbaren Kapillare versehen waren. Die Messkegel der Rotamesser riefen nämlich Druckschwankungen hervor, die zur Folge hatten, dass Schmelzen immer wieder herunterfielen, sodass eine einwandfreie Durchführung der Versuche nicht gewährleistet war.

Die Beladung des Gases mit Wasserdampf wurde nicht in der Weise vorgenommen, dass man das Gas durch Wasser perlen liess, da der Wasserdampfgehalt hierbei nach Müller und Graf (9) starke Unstetigkeiten aufweist. Die Beladung wurde in einem Sättiger (s. Abb. 3) vorgenommen, dessen Verdampfungsgefäss aus 4 hintereinander geschalteten, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Glasrohren von 20 mm Durchmesser und je 220 mm Länge bestand.

In der Mitte der Glasrohre befand sich je ein mit Schliffstopfen versehenes Ansatzrohr zum Nachfüllen von Wasser; an der Oberseite der Glasrohre waren Einbuchtungen angebracht, die eine turbulente Strömung und damit eine raschere Sättigung des Gases bewirken sollten.

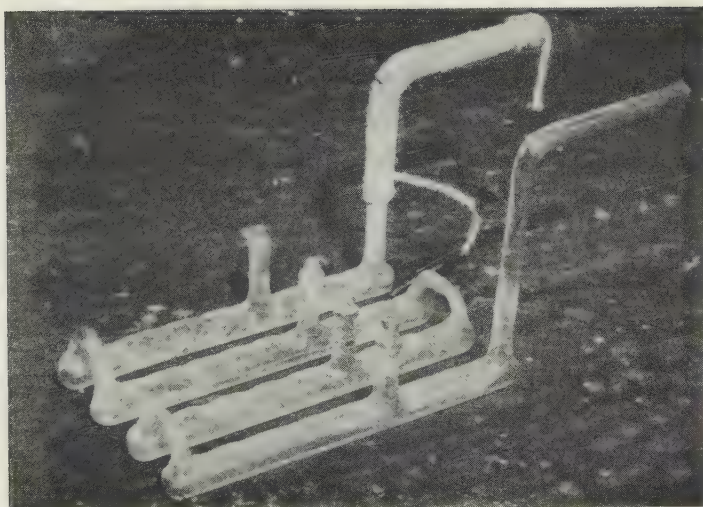


Abb. 3 Sättiger

Die von Müller und Graf für einen ähnlichen Apparat angegebene Eichkurve lässt erkennen, dass die Sättigung bei Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 50 l n konstant bleibt und erst bei grösser werdender Strömungsgeschwindigkeit rasch abnimmt. Der Sättiger befand sich in einem mit Wasser gefüllten, elektrisch beheizten Thermostaten, der mit Umlaufrührwerk und Kühlschlange versehen war. Die Zuleitung vom Sättiger zum Schliffrohr und der untere Teil des Schliffrohres und des Überwurfs war mit Schniewindt'schen Heizschnüren ($75\Omega/\text{m}$) umwickelt und auf 120° geheizt, um eine Kondensation von Wasserdampf zu verhindern.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden folgende Wasserbadtemperaturen bzw. Wasserdampfdrucke eingestellt:

Tabelle 1

Wassertemperatur $^\circ\text{C}$	Wasserdampfdruck in Torr	H_2O -Dampf in Vol% bei 760 Torr Gesamtdruck
33.5	38	5
46.1	76	10
65.5	190	25

Zur Druckregelung, die mit äusserstem Feingefühl vorgenommen werden musste, waren zwei vor dem oben erwähnten Dreivegehahn eingebaute Hähne a und b vorgesehen, von denen der erstere zur rohen Druckeinstellung diente, während der zweite, der ein Kükens mit zwei feinen, spitz zulaufenden Rillen enthielt, die Feinregulierung ermöglichte. Die Druckänderungen konnten an dem mit Paraffinöl gefüllten Manometer verfolgt werden.

Das Gaszuleitungsrohr mündete in ein aufrecht stehendes Schliffrohr A, das unten mit einem verstärkten Planschliff versehen und mit einer planparallelen Glasplatte verschlossen war. Die Platte wurde mit Federn gegen den ungefetteten Schliff gepresst. Auf seinem oberen Ende, das verdickt und exakt plan geschliffen war, ruhte eine ebenfalls geschliffene Lochplatte aus Sinterkorund (Degussit) von 32 mm äusserem Durchmesser. Sie hatte den Zweck, für den Messtiegel B, der ebenfalls plan abgedreht war, eine grosse und möglichst gasdichte Auflage zu schaffen, da ein geeignetes Dichtungsmaterial für die angewandte Temperatur (bis 500°) kaum erhältlich ist. Der nach eigenen Angaben von der Fa. W. C. Heraeus-Hanau hergestellte Messtiegel aus Feingold (s. Abb. 1) hatte einen 1.2 mm starken Boden, sodass die Gefahr des Verziehens, insbesondere beim Erstarren der Schmelze und die damit verbundene Minderung der Dichtigkeit der Auflagefläche soweit als möglich vermieden wurde. Da es sich als unzweckmässig erwiesen hatte, den Messtiegel nur durch die eigene Schwere aufliegen zu lassen oder in der heissen Zone eine Druckfeder zu verwenden, wurden zwei Goldblechhaken von 8 mm Breite und 90 mm Länge, an deren unterem Ende sich je eine Feder befand, mit dem oberen Haken in den Goldtiegel eingehängt (s. Abb. 4). Die Federn wurden in Haken eingehängt, die möglichst tief am Schliffrohr A angebracht waren. Dadurch befanden sich die Federn weitgehend ausserhalb der hochoberhitzten Zone und ein unregelmässiger Zug wurde weitgehend vermieden. Um gleichzeitig eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit zu gewährleisten, befanden sich an der Unterseite der Sinterkorundplatte drei radiale Einkerbungen. Sie ermöglichten es, während der Messungen eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 8 l/h einzuhalten, sodass die Zusammensetzung der Atmosphäre bei unverändert gehaltenem Staudruck konstant blieb. Der Messtiegel selbst befand sich in einem Glasrohr von 36 mm lichter Weite, das unten mit einem Normschliff auf dem Rohr A aufsass und sich oben zu einer etwa 8 mm weiten Öffnung verjüngte (s. Abb. 4). Um die Verbindung zur äusseren Atmosphäre zu erschweren, war auf die obere Öffnung ein Deckgläschen lose aufgelegt, sodass wohl Gas hinaus, aber kaum hinein konnte.

Die Apparatur bestand, soweit sie beheizt wurde, aus Jenaer-Gerätglas, die übrigen Teile waren aus AR-Glas gefertigt. Die Apparatur wurde mit einem Glasrohröfen beheizt, der aus einem 18 cm langen, mit Kanthal-A-Heizdraht umwickelten, knapp über das Messrohr passenden Jenaer Glasrohr bestand. Über diesem befanden sich im Abstand von je 1 cm zwei weitere Glasrohre zum Schutz

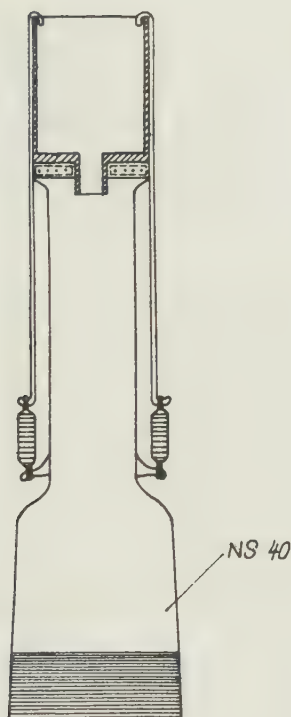


Abb. 4 Befestigung des Messtiegels

der Heizwicklung und um Wärmeverluste durch Abstrahlung zu verhindern. Zwischen dem Heizrohr und erstem Isolationsrohr, war ein dünnes Glasröhrchen zur Aufnahme des zur Ofensteuerung verwendeten Thermoelementes fest eingebaut.

b) Optisches Beobachtungssystem

Die Beobachtung der Vorgänge in der Schmelze erfolgt durch eine optische Anordnung, die Abb. 5 im Masstab 1:5 vereinfacht zeigt. Die Schmelze im Ansatz des Messtiegels, senkrecht von oben durch das Lichtbündel einer Leitz-Monla-Lampe beleuchtet, gilt für unsere Betrachtung als "Gegenstand G" (Durchmesser des Tubus 4 mm). Eine Objektivlinse L, von der Brennweite f ausserhalb der

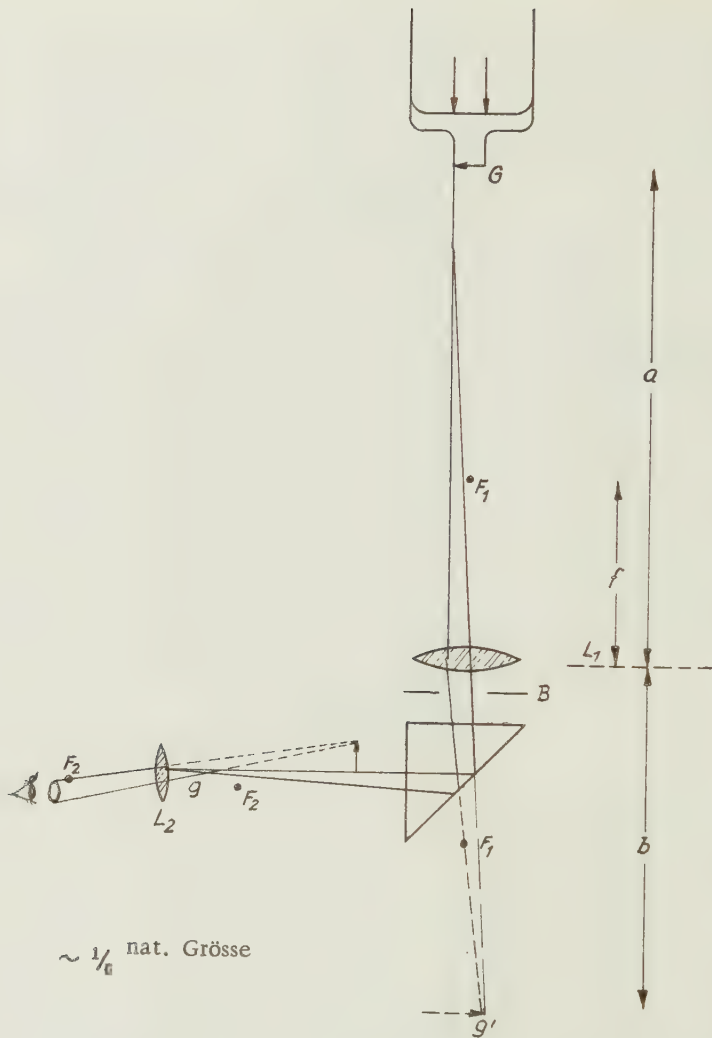


Abb. 5 Schema der optischen Anlage

Apparatur im Abstand a (Gegenstandsweite) von G entfernt, liefert ein reelles Bild g , das den Abstand b (Bildweite) von der Linse hat. Um das Bild g in eine zweckmässige Beobachtungslage zu bringen, lenkt ein Prisma den Strahlengang um den rechten Winkel ab, sodass er parallel zur Tischplatte verläuft. Das reelle Bild g wird nun durch eine Okularlinse L_2 betrachtet. Zur Erleichterung der Einstellung empfiehlt es sich dabei, Bild g auf einen Schirm (Mattscheibe, Pergamentpapier) scharf abzubilden und darauf das Okular einzustellen. Anschliessend wird der Schirm entfernt.

Um eine befriedigende Bildqualität zu erreichen, ist die Verwendung geeigneter Linsensysteme an Stelle der Meniskuslinsen anzuraten. Mir stand als Objektiv L_1 nur ein nicht näher bezeichnetes, zweilinsiges Rodenstockobjektiv (vermutlich aus einem Photoapparat) der Brennweite $f = 15 \text{ cm}$ zur Verfügung. Als Okular benutzte ich ein Zeiss-Opton-Stereomikroskop, das Vergrösserungen zwischen 6- und 40fach linear aufwies. Das Objektiv war durch ein Schutzglas (Dia-Deckglas) vor Beschädigung durch eventuell herabtropfende Schmelze geschützt. Bei Bedarf konnten Polarisatoren vorgeschaltet werden. Die Gegenstandsweite a betrug 400 mm .

Über Lage und Grösse des Bildes g geben die "Linsengleichungen" Aufschluss: Für die beschriebene Anlage ergibt sich:

$$b = \frac{a \cdot f}{a - f} = \frac{400 \cdot 150}{400 - 150} = 240 \text{ mm}$$

$$g = \frac{b}{a} \cdot G = \frac{240}{400} \cdot 4 = 2.4 \text{ mm}$$

Die Qualität des Bildes hängt von der Güte der Objektivlinse L_1 ab, wobei es zweckmässig ist, durch Vergrösserung der Brennweite ein möglichst grosses Schirmbild zu erzielen (bei $a = 2 f$ ist $g = G$). Die Brennweite f darf allerdings a weder erreichen noch überschreiten (bei $f = a$ liegt g im Unendlichen). Die angewandte Irisblende B steigert bei Abbildung die Bildschärfe wie auch die Grösse des scharf erfassten Beobachtungsraums.

Es empfiehlt sich, die gesamte optische Anlage in sich starr einzubauen, um jeweils zeitraubendes Einrichten zu vermeiden.

2. Durchführung der Versuche

Vor Beginn jedes Versuchs wurde mit Hilfe einer Wasserwaage der senkrechte Sitz des Schliffrohres überprüft. Der Messtiegel wurde nun auf die Sinterkorundplatte gestellt, die auf das obere Ende des Schliffrohres gelegt war. Nachdem die Goldhäkchen und die Federn so angebracht waren, so dass der Tiegel fest auf der Unterlage aufsass, wurde das Messrohr aufgesetzt und die Heizschnur angeschlossen.

Um die Apparatur auf Dichtigkeit zu prüfen, wurde der Tiegelstutzen bei strömendem Gas durch Einführen eines Glasrohres verschlossen, dessen eine Seite mit einer Polyäthylenkappe versehen war. Nach Überprüfung der optischen Anlage und nach Einsetzen des mit drei radialen Kerben versehenen Goldstopfens (s. Abb. 1) wurden 20 Plätzchen KOH oder NaOH eingezählt. Die Alkalihydroxydmenge war so gewählt, dass die Schmelze nach Füllung des Ansatzrohres noch etwa 4 mm hoch im Tiegel stand, so dass die gesamte Schichtdicke etwa 10 mm betrug. Die kleine Schichthöhe im breiten Teil des Tiegels brachte den Vorteil, dass sich ein der Gasphase entsprechender Gleichgewichtszustand schnell und vollständig einstellen konnte. Nun wurde der Glasrohrofen aufgesetzt und angeheizt. Die Einstellung der gewünschten Ofentemperatur erfolgte automatisch mit Hilfe eines Kleinreglers von Hartmann und Braun in Verbindung mit einem Ni-Cr/Ni-Thermoelement. Durch Vorschalten eines Regeltransformators und Parallelschalten eines Widerstandes konnte eine Temperatur-Konstanz von $\pm 3^\circ$ erreicht werden. Wenn die Temperatur auf 200° gestiegen war wurde die Beheizung des Sättigerthermostaten eingeschaltet und die gewünschte Badtemperatur eingestellt. Sobald die Plätzchen unter dem Einfluss von Temperatur und Wasserdampf zerflossen, verschloss die entstehende Schmelze die zwischen Ansatzrohr und Verschlussstopfen befindlichen Undichtigkeiten und der Druck im Manometer zwischen Feinregelventil und Messrohr stieg stark an. Dann wurde der Gasstrom (etwa 16-17 l/h) soweit gedrosselt (auf etwa 9 l/h), dass die Schmelze noch nicht in das Ansatzrohr fallen konnte. Erst wenn die Schmelze die vorgesehene Temperatur erreicht hatte, wurde der Gasstrom mit Hilfe des Feinregelventils sehr vorsichtig soweit verringert, bis sich das Ansatzrohr langsam von oben her mit Schmelze füllte und diese schliesslich am unteren Ende des Stutzens einen schwach nach unten gewölbten Meniskus bildete. Dieser Vorgang wurde durch die oben beschriebenen drei Kerben am Goldstopfen wesentlich erleichtert, die bewirkten, dass sich der Stutzen gleichmässig füllte. Das Ansatzrohr konnte von schräg unten mit einer Nähmaschinenlampe beleuchtet und visuell überwacht werden, sodass die Schmelze bei genügend vorsichtiger Behandlung nur selten herunterfiel. Im Anschluss an diese Operation konnte der Verschlussstopfen vorsichtig herausgezogen werden.

Nun wurde mit Hilfe eines kleinen Glastrichters eine in einem Wägegläschen mit der Mettler-Mikrowaage genau eingewogene Menge der Substanz in die Schmelze eingetragen. Das Wägegläschen wurde zurückgewogen. Fehler durch Haften von Kriställchen am Trichter blieben stets unterhalb 0.005 mg. Anschließend wurde das Deckplättchen aufgelegt und eine Temperatur eingestellt, welche gerade zur Lösung der eingebrachten Substanzmenge genügt. Es erwies sich als zweckmässig, diese zeitraubende Operation nicht für jede Messung eigens vorzunehmen. Man konnte nämlich bei hängender Schmelze weitere Substanzmengen in der oben beschriebenen Weise eintragen und so bei gleichbleibendem Wasserdampfpartialdruck mehrere Messungen hintereinander vornehmen. Man konnte aber auch den Wasserdampfpartialdruck verändern, wobei jedoch die Druckeinstellung am Feinregelventil bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichts dauernd überwacht werden musste und auf diese Weise mehrere Versuche hintereinander durchführen. Wie Vorversuche und die Wiederholung von Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen ergaben, hatte sich das Gleichgewicht nach 2 Stunden vollkommen eingestellt; bei Messungen nach 3 und 4 Stunden liessen sich keine Abweichungen feststellen, welche ausserhalb der Fehlergrenze lagen. Die eigentliche Messung der Löslichkeitsgleichgewichte wurde deshalb stets nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden durch Schmelzpunktsbestimmung vorgenommen.

Zu diesem Zweck wurde die Temperatur langsam soweit gesenkt, bis eine Kristallisation eintrat. Dieser Vorgang nahm etwa 15-20 Min. in Anspruch. Nun wurde die Temperatur sehr langsam zuerst um 10° in 10 Minuten, in der Nähe des Schmelzpunktes jedoch nur um etwa 3° im gleichen Zeitraum erhöht. Gleichgewicht wurde angenommen, wenn sich noch 2-3 winzige Kriställchen in der Schmelze befanden und sich dieser Zustand nach mindestens 20 Minuten nicht verändert hatte.

Die genaue Temperaturbestimmung erfolgte mit Hilfe eines PtRh-Pt-Thermoelementes und eines Millivoltmeters mit Spiegelablesung, dessen Skala in 10° unterteilt war. Das Thermoelement befand sich dabei in einem dünnen Glasröhrchen, welches so in das Messrohr eingeschmolzen war, dass die eine Seite am Messtiegel anlag, wobei sich die Lötstelle des Elements genau in der Höhe der Schmelze befand, während die anderen Seiten des Röhrchens von Luft umgeben waren (Abb. 6 b). Die Temperaturdifferenz zwischen Messstelle und Schmelze wurde mit 2° bestimmt; eine Temperaturänderung hatte sich bei kleineren Ausmassen (10° - 20°) in 5 Minuten eingestellt.

Bei Beendigung eines Versuches musste nur die Heizung abgestellt werden. Die Schmelze erstarrte dann in kurzer Zeit, ohne den empfindlichen Goldtiegel zu verformen. Erst von diesem Zeitpunkt an durfte der Gasstrom abgestellt und der Goldtiegel herausgenommen werden. Dann wurde die Schmelze in destilliertem Wasser gelöst und mit 1nHCl gegen Bromkresolgrün-Methylrot zur Bestimmung

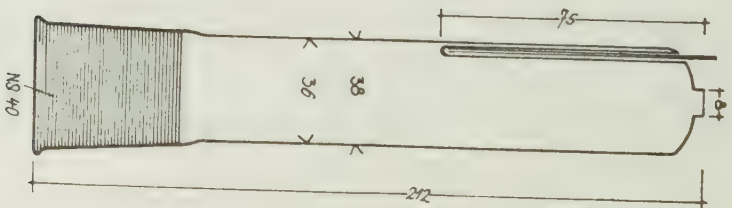
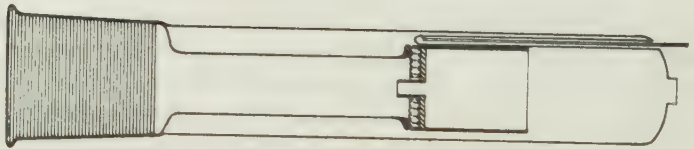
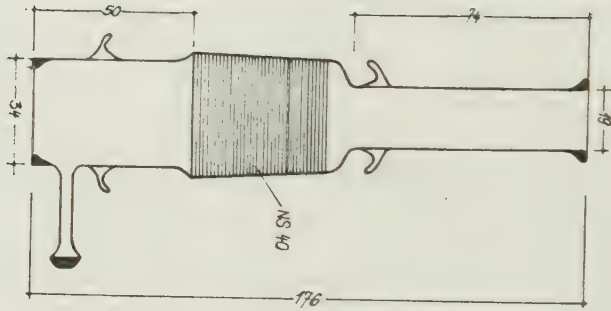


Abb. 6 a u. b Temperaturmessung

des genauen Alkaligehalts titriert. Vor jedem Versuch wurde der Goldtiegel mit Salzsäure gereinigt und anschliessend mehrmals mit heissem destilliertem Wasser abgespült.

Die Versuche konnten durchweg mit einer Differenz von $\pm 4^{\circ}$, bezogen auf die Lage der Gleichgewichtspunkte reproduziert werden.

III. Der Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes auf die Schmelzpunkte von Kalium- und Natriumhydroxyd

Die grundlegenden binären Systeme $\text{KOH-H}_2\text{O}$ und $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ sind im Bereich geringer Wassergehalte noch kaum erforscht. Beim System $\text{KOH-H}_2\text{O}$ ist über den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur, Wassergehalt und Wasserdampfdruck oberhalb 100° noch gar nichts bekannt, während für das System $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ wenigstens eine Messreihe von Antropoff und Sommer vorliegt, die allerdings nur die homogene flüssige Phase bei 1 Atm. Wasserdampfdruck betrifft. Angesichts dieser Sachlage war es unerlässlich, die genannten binären Systeme zu studieren und bei diesen wenigstens den Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfs, d.h. die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen, festzulegen. Der Wassergehalt selbst liess sich nach der angewandten Methode nicht ohne weiteres ermitteln. Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen mit KOH und NaOH (Merck p. A.) bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken durchgeführt, wobei in der Regel gewöhnlicher Bombenstickstoff, der etwa 1% Sauerstoff enthielt, als Spülgas diente. Für die Versuche mit trockenem Spülgas wurde reinster Stickstoff verwendet, um die Bildung von Peroxyd zu vermeiden.

1. Kaliumhydroxyd

Der in der neueren Literatur mit 410° angegebene Schmelzpunkt von KOH konnte bestätigt werden. Er ergab sich bei Verwendung von völlig trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff als Spülgas.

Bei Steigerung des Wasserdampfpartialdruckes sanken die Schmelzpunkte, wie dies Abb. 7 zeigt, einer sehr flach geneigten Geraden folgend bis zu einem Wasserdampfpartialdruck von 65 Torr langsam ab (Tab. 2). Zwischen 65 und 76 Torr trat ein steiler Abfall des Schmelzpunkts um 255° auf. Von 76 bis 190 Torr verlief dann die Schmelzpunktskurve wieder geradlinig wie die Fortsetzung der bei 65 Torr unterbrochenen Geraden unter etwa dem gleichen Neigungswinkel weiter.

Als Bodenkörper liegt bei 412-400° wasserfreie KOH vor, bei dem tiefer liegenden Ast der Kurve aller Wahrscheinlichkeit nach $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 2

Schmelzpunkt von Kaliumhydroxyd bei verschiedenen
Wasserdampfpartialdrucken

Wasserdampfpartialdruck in Torr	Schmelzpunkt °C	Spülgas
0	412	N_2
38	405	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
38	408	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
45	405	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
55	403	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
55	404	N_2
65	403	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
65	401	N_2
70	157	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
70	155	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
76	147	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
76	149	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
76	148	N_2
130	141	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
130	140	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
190	135	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
190	139	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$

2. Natriumhydroxyd

Bei den Versuchen mit Natriumhydroxyd wurde eine Unstetigkeit der Kurve bis 190 Torr nicht beobachtet. Wie die in Tabelle 3 angeführten Werte und der in Abb. 8 graphisch dargestellte Kurvenverlauf zeigen, liegen die Schmelzpunkte bei Natriumhydroxyd auf einer Geraden, deren Neigung dem Anfangsstück der Schmelzpunktskurve des Kaliumhydroxyds gleicht. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von NaOH konnte aber nicht bestätigt werden; er wurde in wasserfreier feiner Stickstoffatmosphäre nicht wie angegeben bei 318° , sondern reproduzierbar bei 338° gefunden.

Tabelle 3

Schmelzpunkt von Natriumhydroxyd bei verschiedenen
Wasserdampfpartialdrucken

Wasserdampfpartialdruck in Torr	Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}$	Spülgas
0	338	N_2
0	338	N_2
38	335	N_2
38	334	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
55	334	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
76	333	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
76	331	N_2
190	328	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$
190	326	$\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$

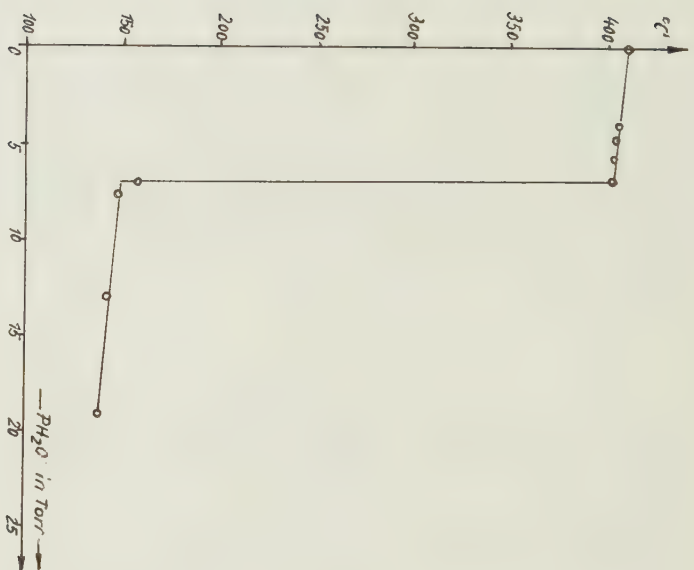


Abb. 7 System $KOH - H_2O$

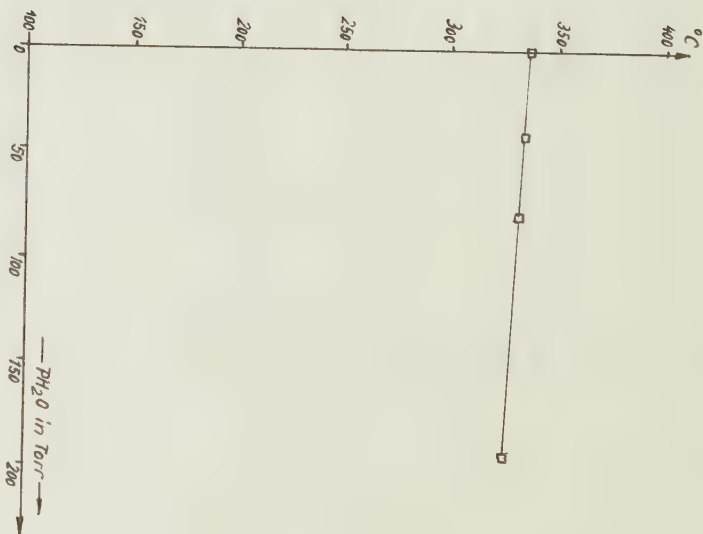


Abb. 8 System $NaOH - H_2O$

IV. Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme:

K_3VO_4 -KOH- H_2O und Na_3VO_4 -NaOH- H_2O

1. Allgemeines

Vanadinpentoxyd löst sich unter Bildung von Vanadaten in Alkalihydroxyd-lösungen oder -schmelzen auf, wobei in stärker alkalischen Lösungen (ab P_H^{11}) Verbindungen von Typus $Me_3^I VO_4$, also Salze der Orthovanadinsäure H_3VO_4 entstehen. Über die Löslichkeit der genannten Vanadate (in wässrigen Alkalilaugen) lag wohl (3) Material vor; über die Löslichkeit oder das Verhalten dieser Verbindungen in Alkalihydroxydschmelzen unter definierter Atmosphäre und bei höherer Temperatur war jedoch nichts bekannt. Die im folgenden angeführten Messergebnisse sollen zur Kenntnis der Löslichkeit von Alkalivanadaten in Alkalihydroxydschmelzen beitragen.

2. Die Löslichkeitswerte

a) im System K_3VO_4 -KOH- H_2O

In Tabelle 4 sind die Löslichkeitswerte für K_3VO_4 in KOH bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken angegeben; in Abb. 9 sind diese Ergebnisse graphisch dargestellt. Alle Werte wurden in einer Atmosphäre von $N_2 + 1\% O_2$ erhalten.

Mit der hier verwendeten Apparatur liessen sich Messungen nur bis zu einem Wasserdampfpartialdruck von 190 Torr durchführen; bei diesem Wasserdampfpartialdruck waren Messungen unterhalb 80° nicht mehr möglich. Die Schmelzen nahmen bei und unterhalb dieser Temperatur soviel Wasser auf, dass Kondensation an den vom Ofen beheizten Apparaturteilen auftrat, was naturgemäss zu Druckschwankungen führte, sodass die Schmelzen nicht mehr in der Schwebe gehalten werden konnten. K_3VO_4 kristallisierte in langen kantigen Säulen und erwies sich bei aufgesetzter Polarisationsoptik als isotrop, also dem kubischen oder hexagonalen System angehörig. Sämtliche Schmelzen waren ebenso wie alle Bodenkörper vollständig farblos.

b) im System Na_3VO_4 -NaOH- H_2O

Tabelle 5 enthält die Löslichkeitswerte von Na_3VO_4 , welche unter den gleichen Bedingungen wie die Werte von K_3VO_4 erhalten wurden; die graphische Darstellung zeigt Abb. 10. Na_3VO_4 kristallisierte würfelförmig, war aber, wie Versuche mit vorgesetzter Polarisationsoptik zeigten, anisotrop und gehörten somit nicht dem kubischen oder hexagonalen System an. Schmelzen und Bodenkörper waren auch hier völlig farblos.

Tabelle 4

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:



Gas: $\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	g KOH titr.	g K_3VO_4	Gew. % K_3VO_4	Fp. °C
38 Torr	3.02120	0.12755	4.05	398
	2.92240	0.26392	8.29	391
	2.78540	0.45300	13.99	372
	2.65180	0.63740	19.38	408
	2.54550	0.80900	24.11	507
76 Torr	2.81630	0.04579	1.60	150
	2.81630	0.04579	1.60	152
	3.22220	0.27222	7.79	208
	3.38710	0.36560	9.74	267
	3.28480	0.42953	11.67	347
	3.11550	0.41956	11.87	352
	3.11550	0.41956	11.87	348
	3.44710	0.50080	12.68	368
	2.91840	0.69130	19.16	449
190 Torr	2.37315	0.04670	1.36	130
	2.31178	0.13144	5.38	> 80
	2.21770	0.20124	10.80	> 80
	2.87920	0.78830	21.50	227
	2.89670	0.63760	18.04	231
	3.06790	0.52784	14.68	240
	3.04080	0.44130	12.67	301
	3.06790	0.52784	14.68	356
	3.06790	0.52784	14.68	358
	2.89670	0.63760	18.04	394
	2.87920	0.78830	21.50	515
	2.87920	0.78830	21.50	515

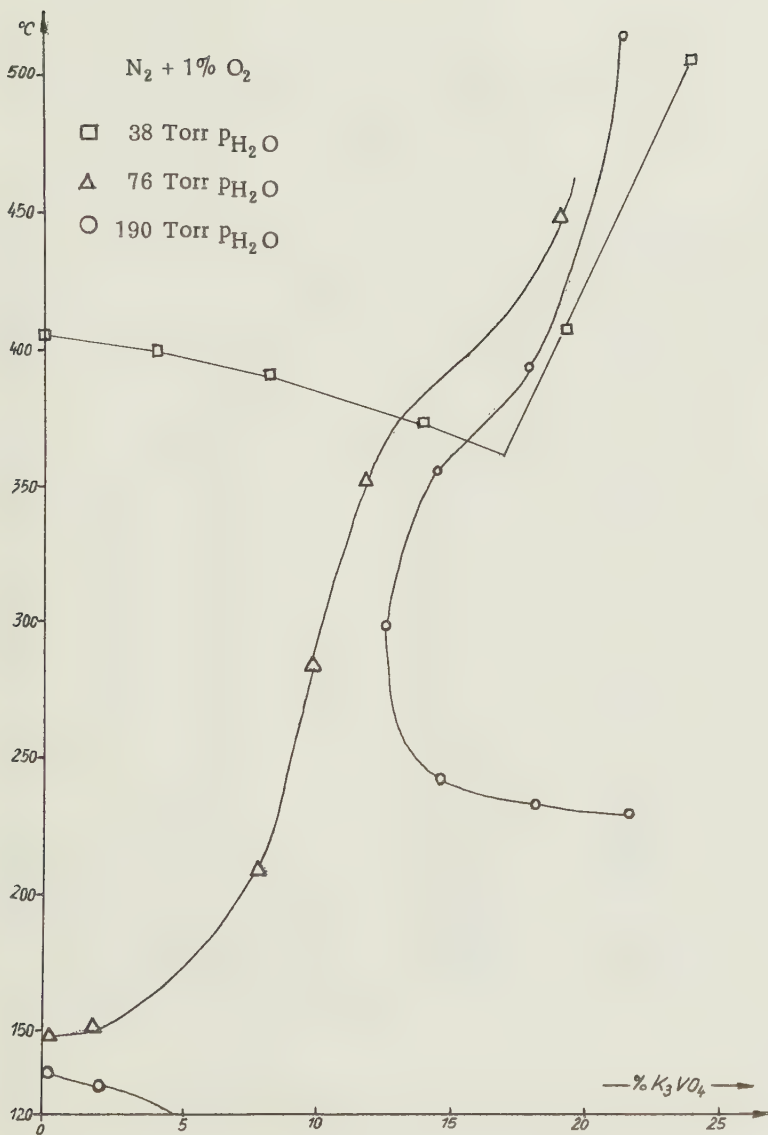
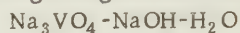


Abb. 9 System K_3VO_4 - KOH - H_2O

Tabelle 5

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:



Gas: $\text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	g NaOH titr.	g Na_3VO_4	Gew.% Na_3VO_4	Fp. °C
38 Torr	3.73120	0.05397	1.46	336
	3.73420	0.05397	1.46	337
	3.69750	0.10554	2.78	339
	3.69750	0.21020	5.49	339
	3.53060	0.36143	9.28	389
	3.42780	0.51900	13.15	423
	3.34940	0.63920	16.03	467
76 Torr	3.10430	0.09823	3.06	332
	3.03740	0.20082	6.19	346
	3.03740	0.20082	6.19	348
	2.94350	0.34475	10.49	391
	2.84350	0.49806	14.91	439
	2.84350	0.49806	14.91	441
190 Torr	3.59690	0.11567	3.11	317
	3.59690	0.11567	3.11	319
	3.52510	0.22572	6.01	356
	3.43120	0.36973	9.79	394
	3.33170	0.52223	13.55	465
	3.33170	0.52223	13.55	468

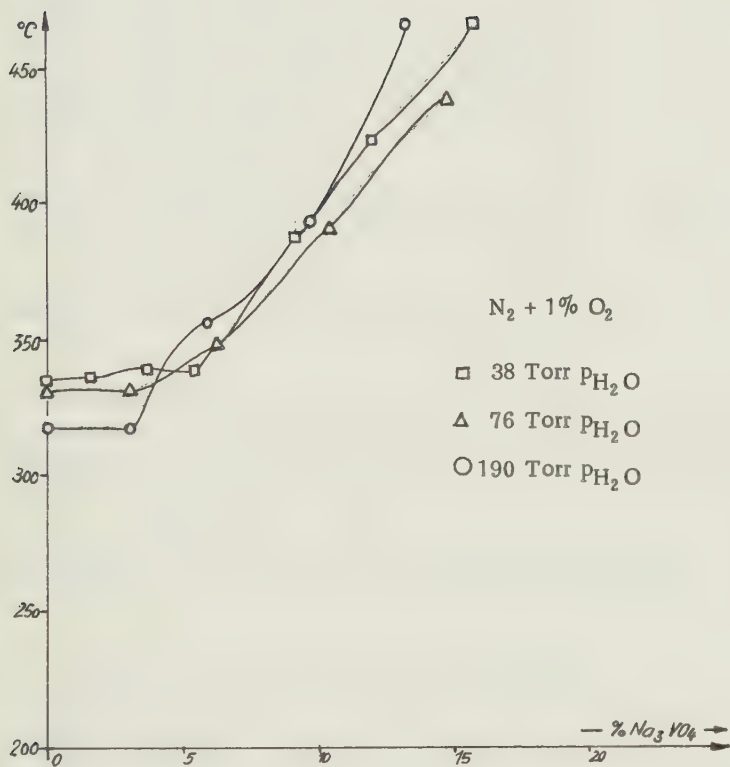


Abb. 10 System $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

3. Auswertung der Ergebnisse

a) KOH-Schmelzen

Die in Tabelle 4 angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf die Gesamtmenge von $\text{KOH} + \text{K}_3\text{VO}_4$, also auf das wasserfreie System. Dieses Prinzip wurde auch bei allen im folgenden wiedergegebenen Tabellen und Diagrammen angewandt. Die Löslichkeit im ternären System ist damit noch nicht vollständig festgelegt; die Werte entsprechen bei Verwendung von Dreieckskoordinaten vielmehr einer Projektion der Messpunkte von der Ecke H_2O als Projektionszentrum auf die Achse des wasserfreien Systems $\text{KOH}-\text{K}_3\text{VO}_4$. Der Wassergehalt ist jedoch insofern festgelegt, als der zugehörige Wasserdampfpartialdruck bekannt ist.

Aus Tabelle 4 und Abb. 9 ist ersichtlich, dass bei einem Wasserdampfpartialdruck von 38 Torr ein Temperaturminimum auftritt, welches im Schnittpunkt zweier Kurven bei etwa 16% K_3VO_4 liegt.

Das Auftreten einer anderen Oxydationsstufe des Vanadiums ist ausgeschlossen, da sonst unbedingt eine Farbe hätte auftreten müssen.

Auch die Bildung eines Hydrats kommt nach Versuchen von E. Mack (10) nicht in Betracht.

Bei 76 Torr Wasserdampfpartialdruck dürfte im gesamten untersuchten Bereich reines K_3VO_4 als Bodenkörper vorhanden sein. Ein Eutektikum mit $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ scheint hier nicht aufzutreten.

Wie Abb. 9 zeigt, trat bei 190 Torr ein so starker Anstieg der Löslichkeitswerte bis etwa 250° auf, dass es nicht möglich war den Kurvenverlauf bis zum Ende weiter zu verfolgen. Hier muss das Auftreten eines Hydrats angenommen werden; darauf weist auch das Absinken der Gleichgewichtstemperatur bei kleinen Gehalten von K_3VO_4 hin. Es ist anzunehmen, dass dieser Teil der Kurve zunächst einem Eutektikum zwischen $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zustrebt und dann nach oben steigt bis zum Zusammentreffen mit dem horizontalen Teil der Kurve bei etwa 227° . Bei dieser Temperatur sollte demnach das unbekannte Hydrat $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ einen Zersetzungsdruck von 190 Torr erreichen. Wie inzwischen durch Untersuchungen des gleichen Systems mit der Restmethode durch E. Mack nachgewiesen worden ist, entsteht unter den genannten Bedingungen bei 160° ein 1-Hydrat $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Auch unter den vorliegenden Bedingungen kann das Auftreten eines Wertigkeitswechsels ausgeschlossen werden, da Schmelze und Bodenkörper stets farblos waren.

b) NaOH-Schmelzen

Wie die in Tabelle 5 angeführten Messwerte zeigen, trat in NaOH-Schmelzen, bei allen drei benutzten Wasserdampfpartialdrucken nur wasserfreies Na_3VO_4 als Bodenkörper auf, was inzwischen durch Untersuchungen von E. Mack bestätigt werden konnte. Die in Abb. 10 wiedergegebenen Kurven zeigen alle einen ziemlich gleichförmigen Verlauf mit Andeutung eines Eutektikums zwischen NaOH und Na_3VO_4 bei etwa 5 Gew.% Na_3VO_4 .

V. Löslichkeitsgleichgewichte der Systeme:

K_2CrO_4 -KOH- H_2O und Na_2CrO_4 -NaOH- H_2O

1. Allgemeines

Nach der Untersuchung des Verhaltens der Vanadate (V) schien es interessant, diese Versuche auf ein Übergangselement der Oxydationsstufe VI auszudehnen; hier kamen vor allem die Chromate in Betracht, deren Verhalten in wässrigen Lösungen bereits eingehend untersucht worden ist, während über das Verhalten in Alkalihydroxydschmelzen bei höherer Temperatur fast nichts bekannt war. Die Literatur weist lediglich (4) eine Arbeit auf, in der das System K_2CrO_4 -KOH- H_2O , aber in wenig überzeugender Weise, behandelt worden war.

2. Die Löslichkeitswerte

a) KOH-Schmelzen

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen von K_2CrO_4 in KOH-Schmelzen bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrucken und unter Verwendung von $\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$ als Spülgas sind in Tabelle 6 zusammengestellt und in Abb. 11 graphisch wiedergegeben. Die Ergebnisse einer anderen Versuchsreihe, die unter reinem Sauerstoff durchgeführt wurde enthält Tabelle 7, während in Abb. 12 die bei 38 und bei 190 Torr in beiden Messreihen bei sonst gleichen Bedingungen gewonnenen Werte einander gegenüber gestellt sind.

Bei den unter $\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$ durchgeführten Versuchen zeigte die Schmelze eine gelbe Farbe, die sich mit steigendem Gehalt nach orange änderte. Bei einem Gehalt von 6% K_2CrO_4 trat eine Farbaufhellung nach gelb auf, welche beim Übergang zu höheren Konzentrationen langsam wieder verschwand. Bei einigen qualitativen Versuchen unter reinem völlig sauerstofffreiem Stickstoff trat eine gelblich grüne Färbung der Schmelzen auf. Mit reinem

Sauerstoff zeigten die Schmelzen eine mit der Konzentration steigende Farbvertiefung von gelb nach orange. Auch hier trat bei einer Konzentration von 7% K_2CrO_4 eine Farbaufhellung ein, welche jedoch ohne Änderung der Temperatur, der K_2CrO_4 -Konzentration oder des Wasserdampfpartialdruckes nach 30 Minuten wieder vollständig verschwunden war. Alle Schmelzen waren klar durchsichtig. K_2CrO_4 kristallisierte stets in Form eckiger Säulen, wie K_3VO_4 ; es erwies sich jedoch im Gegensatz zu letzteren als anisotrop.

b) NaOH-Schmelzen

Na_2CrO_4 , dessen Löslichkeitswerte in Tabelle 8 und Abb. 13 wiedergegeben werden, verhielt sich in reinem O_2 (Abb. 14) wie in $N_2 + 1\% O_2$. Die Schmelzen zeigten mit steigender Konzentration an Na_2CrO_4 eine stetig zunehmende Farbvertiefung von gelb nach orange. Eine Ausnahme trat bei einer Konzentration von 37.41% Na_2CrO_4 und 190 Torr Wasserdampfpartialdruck auf. Diese Schmelze hatte ein fast schwärzliches Aussehen und war undurchsichtig, während eine Schmelze gleicher Konzentration bei 76 Torr Wasserdampfpartialdruck tief orange, aber klar durchsichtig wie alle übrigen Schmelzen war. Na_2CrO_4 kristallisierte in Form feinsten Nadelchen, die sich bei Versuchen mit polarisiertem Licht als anisotrop erwiesen.

3. Auswertung der Ergebnisse

a) Ergebnisse an KOH-Schmelzen

Es bestand allgemein die Ansicht, dass Kaliumchromat auch in Stickstoff-Atmosphäre bis etwa 800° keine Zersetzung erleidet. Wie aus Tabelle 6 und Abb. 11 hervorgeht, traten in einer Atmosphäre von $N_2 + 1\% O_2$ bei allen verwendeten Wasserdampfpartialdrücken bei 6% K_2CrO_4 deutlich ausgeprägte Minima auf, wobei zugleich eine Farbaufhellung von orange nach gelb eintrat. Dies legt die Vermutung nahe, es handle sich hier um das Auftreten einer anderen Oxydationsstufe. Die Wiederholung der Versuche in reiner Sauerstoff-Atmosphäre erbrachte denn auch eine Bestätigung dieses Verdachtes. Als zweite Oxydationsstufe dürfte Chromat (III) auftreten wie man aus den Farbänderungen der Schmelzen schliessen kann. Gelb entsteht, wenn man einer orangefarbenen Lösung Grün beimischt. Wie Tabelle 7 und Abb. 12 zu entnehmen ist, steigt in Sauerstoff-Atmosphäre die Löslichkeitskurve mit der Temperatur stetig an und zeigt lediglich bei 190 Torr und etwa 400° einen etwas flacheren Verlauf. Bei 190 Torr sind die Kurven in Stickstoff und Sauerstoff bis etwa 400° völlig identisch. Der Übergang in eine niedrigere Oxydationsstufe setzt offenbar erst bei 400° ein. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass auch das vorhin genannte flachere Kurvenstück bei 400° durch eine Sauerstoffabspaltung geringeren Umfangs bedingt ist.

b) Ergebnisse an NaOH-Schmelzen

Die Löslichkeitswerte des Systems Na_2CrO_4 -NaOH- H_2O in $\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$ Atmosphäre lassen wie Abb. 13 beweist bei 38 Torr Wasserdampfpartialdruck einen mit der Temperatur flach ansteigenden Kurvenverlauf erkennen, welcher für das Vorhandensein einer reinen Komponente typisch ist.

Das bei 30% Na_2CrO_4 , 76 und 190 Torr Wasserdampfpartialdruck festgestellte ganz flache Minimum wurde auch unter Verwendung von reinem Sauerstoff als Spülgas gefunden. Die Messwerte deckten sich, wie aus Tabelle 9 und Abb. 14 zu sehen ist, innerhalb der Fehlergrenzen vollständig mit den in $\text{N}_2 + 1\% \text{ O}_2$ -Atmosphäre erhaltenen, so dass das Auftreten mehrerer Oxydationsstufen ausgeschlossen werden kann.

Wie das sehr flache Maximum bei etwa 20% Na_2CrO_4 zu deuten ist und weshalb die Kurve überhaupt einen fast horizontalen Verlauf zeigt, ist noch nicht zu erklären. Möglicherweise liegt hier als Bodenkörper Chromat (V) vor, das eine kompliziertere Reaktion z.B. Disproportionierung einzugehen vermag. Dafür spricht auch die merkwürdige Beobachtung, dass bei hohem Chromatgehalt und 190 Torr - nicht aber bei 76 Torr - eine Schwarzfärbung der Schmelze eintrat. Bei Auflösen der Schmelze zeigten sich hier grünliche Anteile neben orangefarbenen.

Tabelle 6

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:

 K_2CrO_4 - KOH - H_2O Gas: N_2 + 1% O_2

$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	g KOH titr.	g K_2CrO_4	Gew. % K_2CrO_4	Fp. °C
38 Torr	3.18700	0.05359	1.65	402
	3.27500	0.09335	2.77	397
	3.31600	0.10441	3.04	393
	3.18700	0.15515	4.64	368
	3.31600	0.20839	5.91	350
	3.18700	0.26151	7.58	365
	3.18700	0.26151	7.58	368
	3.31600	0.43429	11.60	376
	3.31600	0.82879	19.97	444
76 Torr	3.36100	0.05024	1.47	230
	3.27500	0.09335	2.77	281
	3.23400	0.10557	3.16	300
	3.32130	0.16663	4.77	355
	3.31600	0.21159	6.00	337
	3.23400	0.26229	7.50	351
	3.34900	0.43684	11.56	350
	3.55100	0.73985	17.25	368
	3.35000	0.74823	18.25	371
190 Torr	3.36100	0.05024	1.47	262
	3.27500	0.09335	2.77	319
	3.23400	0.10557	3.16	336
	3.32130	0.16663	4.77	398
	3.31600	0.21159	6.00	375
	3.23400	0.26229	7.50	390
	3.23400	0.26229	7.50	392
	3.34900	0.43684	11.56	383
	3.55100	0.73985	17.25	395
	3.35000	0.74823	18.25	397
	3.60740	1.14506	24.11	451
	3.60740	1.14506	24.11	448
	3.60740	1.65378	31.43	<490

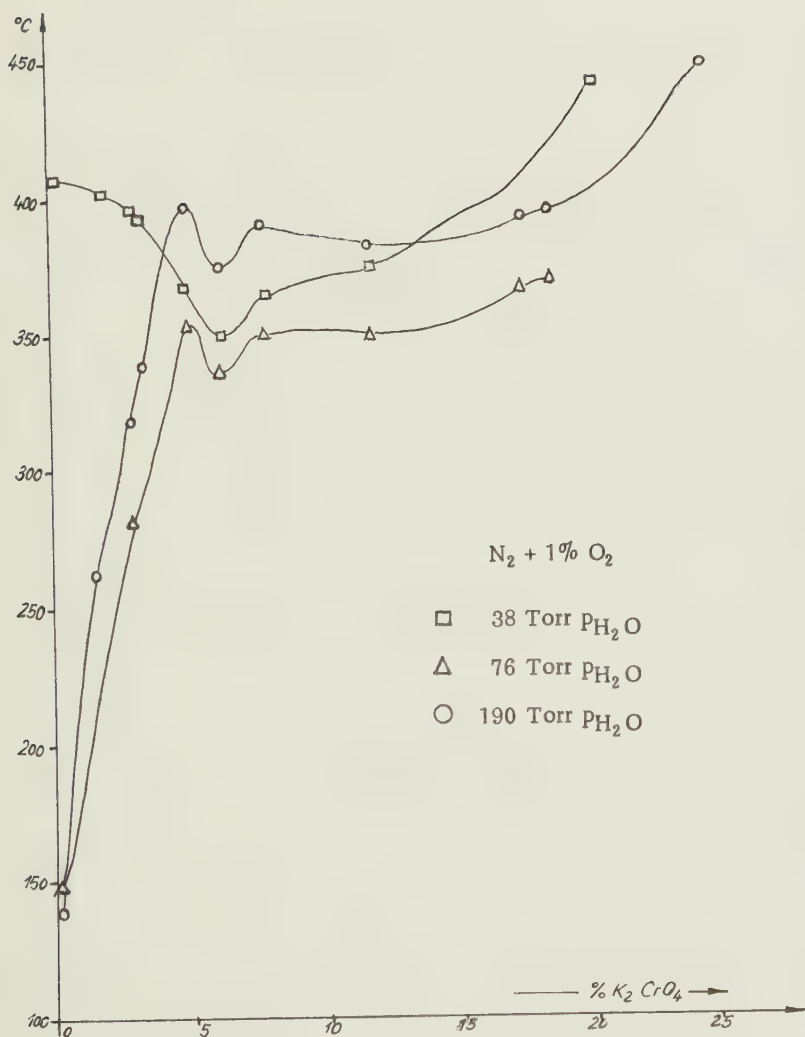


Abb. 11 System K_2CrO_4 - KOH - H_2O

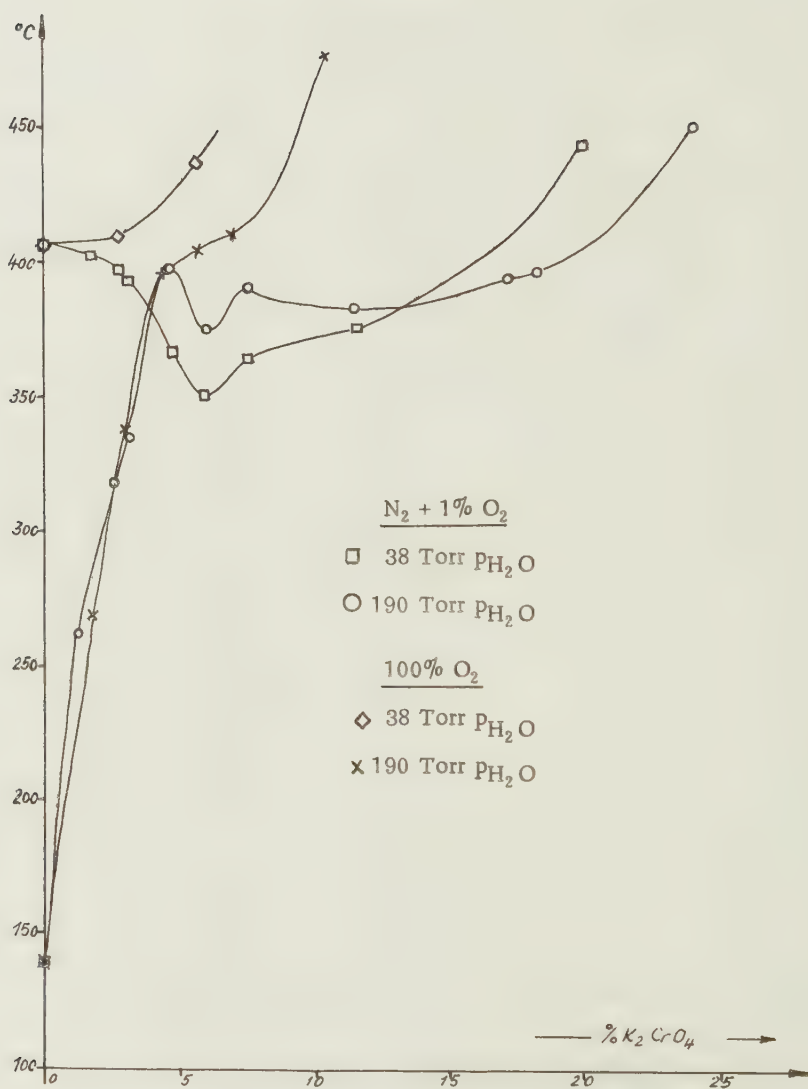


Abb. 12 System K_2CrO_4 - KOH - H_2O

Tabelle 7

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:

 $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$ Gas: 100% O_2

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	g KOH titr.	g K_2CrO_4	Gew.% K_2CrO_4	Fp. °C
38 Torr	3.27500	0.09107	2.70	410
	3.54020	0.21185	5.65	437
190 Torr	3.45880	0.06445	1.83	266
	3.45880	0.06445	1.83	269
	3.45880	0.10958	3.07	338
	3.54020	0.16679	4.50	397
	3.45020	0.21185	5.65	405
	3.45020	0.21183	5.65	403
	3.45020	0.26497	6.96	410
	3.45020	0.41480	10.49	477
	3.45020	0.41480	10.49	474

Tabelle 9

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:

 $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ Gas: 100% O_2

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	g NaOH titr.	g Na_2CrO_4	Gew.% Na_2CrO_4	Fp. °C
190 Torr	4.10450	0.16375	3.83	332
	4.10450	0.26511	6.06	336
	4.10450	1.20769	22.74	365
	4.10450	1.20769	22.74	368
	4.10450	1.62004	28.30	360
	4.10450	2.02178	33.01	368
	4.10450	2.02178	33.01	367

Tabelle 8

Löslichkeitsgleichgewichte des Systems:

 Na_2CrO_4 - NaOH - H_2O Gas: N_2 + 1% O_2

$P_{\text{H}_2\text{O}}$	g NaOH titr.	g Na_2CrO_4	Gew. % Na_2CrO_4	Fp. °C
38 Torr	3.86450	0.05453	1.39	334
	3.50046	0.09664	2.68	333
	3.50046	0.16274	4.44	334
	3.50046	0.21284	5.73	340
	3.50046	0.26704	7.09	345
	3.50046	0.44020	11.17	355
	3.50046	0.44020	11.17	358
	3.50046	0.86691	19.85	368
	3.50046	1.28551	26.87	375
	3.50046	1.28551	26.87	378
76 Torr	3.97650	0.05201	1.29	331
	3.50046	0.09690	2.70	332
	3.76045	0.19502	4.92	341
	3.76045	0.27201	6.75	342
	3.76045	0.43759	10.43	350
	3.76045	0.83431	18.16	361
	3.59245	1.21078	25.21	356
	3.59245	1.73699	32.56	361
	3.59245	2.17826	37.74	373
190 Torr	4.05650	0.95201	1.32	326
	4.05650	0.09852	2.37	326
	4.05650	0.16011	3.79	335
	4.05650	0.21367	5.00	343
	4.05650	0.26415	6.11	336
	4.05650	0.26415	6.11	334
	4.05650	0.43825	9.75	348
	4.05650	0.83521	17.07	359
	4.34050	1.20682	21.75	369
	4.34050	1.20682	21.75	371
	4.05650	1.25215	23.59	366
	4.34050	1.75519	28.80	361
	4.05650	1.75383	30.14	360
	4.34050	2.11133	32.74	368
	4.34050	2.59379	37.41	380
				undurchsichtg.

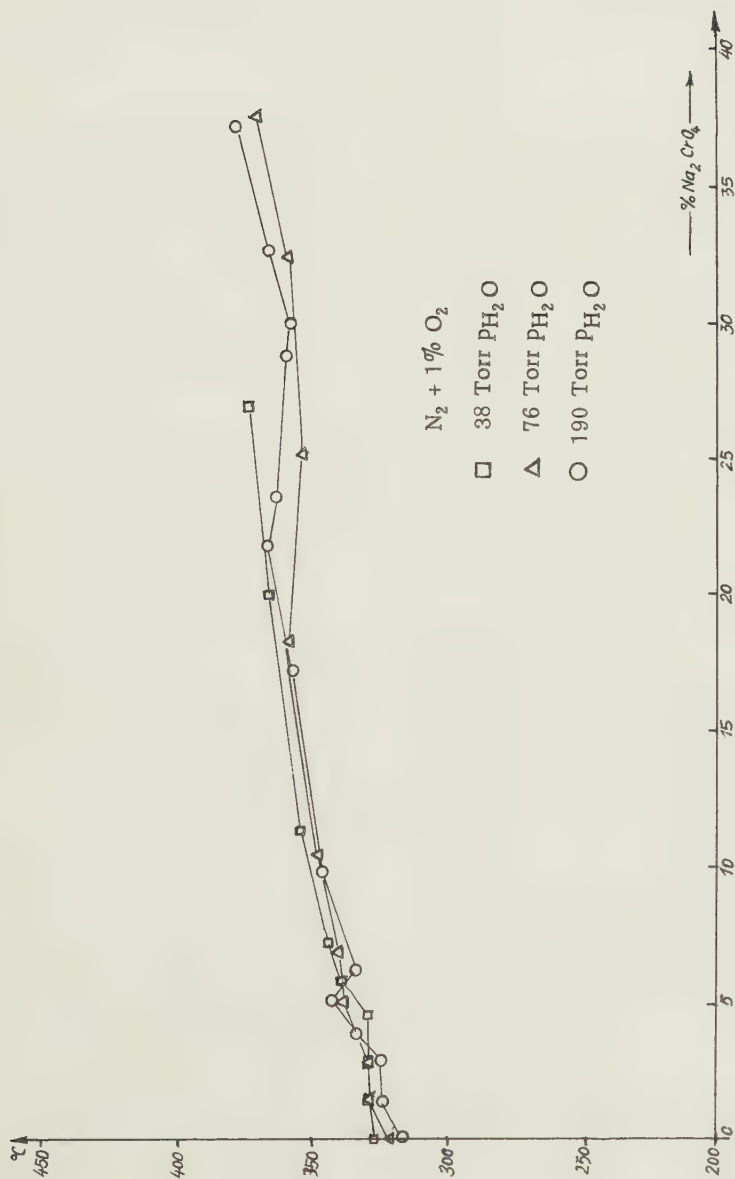


Abb. 13 System $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

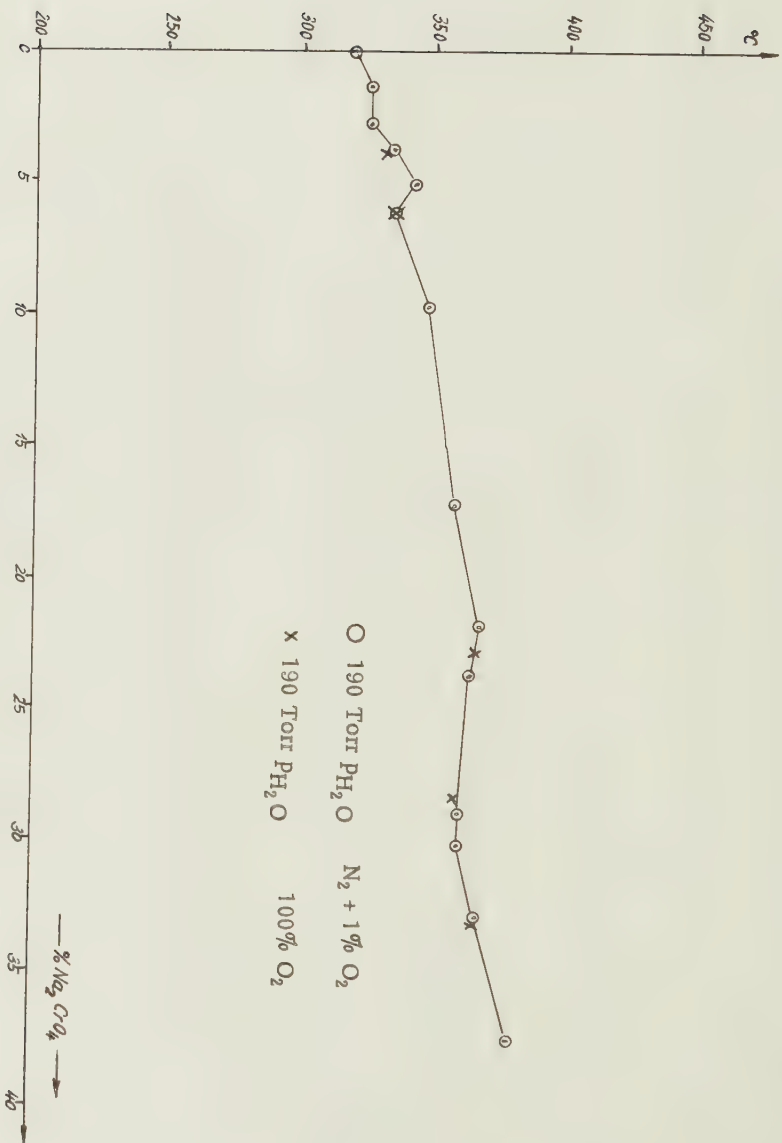


Abb. 14 System $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

VI. Heterogene Gleichgewichte in den Systemen:

K_2MnO_4 - KOH - H_2O und Na_3MnO_4 - $NaOH$ - H_2O

1. Allgemeines

Alle Manganoxyschmelzen geben in alkalischen Schmelzen in Gegenwart von Sauerstoff farbige Manganate. Bei der technischen Manganat-Herstellung, bei der MnO_2 bei 300° mit Luftsauerstoff oxydiert wird, werden selbst unter günstigsten Bedingungen, sehr schwankende Ausbeuten von höchstens 60-70%, bezogen auf das eingesetzte MnO_2 erreicht. Während man früher glaubte, dies auf eine Doppelverbindung $3 K_2MnO_4 \cdot 2 K_2MnO_3 \cdot x K_2O$ zurückzuführen zu können, nimmt man heute nach der Entdeckung des Manganats(V) durch H. Lux an, dass es sich bei diesen Manganmanganaten um Manganat(VI) mit wechselndem Gehalt an Manganat(V) handelt.

Nachdem die Gleichgewichte zwischen Manganat(V) und Manganat(VI) mit Hilfe von Extinktionsmessungen durch H. Lux und T. Niedermaier bzw. F. Renauer (5, 6) bei sehr kleinen Manganatkonzentrationen untersucht worden waren, sollte im Zuge dieser Arbeit die Löslichkeit der Manganate in Kalium- und Natriumhydroxyschmelzen bestimmt werden.

Nun ist weder Manganat(VI) noch Manganat(V) unter allen Bedingungen stabil. Bekanntlich unterliegen beide in wässriger Lösung der Disproportionierung; sie unterbleibt nur bei stark alkalischer Reaktion, bei Manganat(VI) oberhalb pH 10, bei Manganat(V) erst in ganz konzentrierten Laugen. In Alkalihydroxyschmelzen tritt somit keine Disproportionierung von Manganat(VI) ein, es lagen aber bereits qualitative Beobachtungen von T. Niedermaier vor, nach denen Manganat(V) beim Abkühlen oder beim Aufnehmen von Wasser in Mangandioxyd und Manganat(VI) disproportioniert. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Löslichkeit der Alkalimanganate bestimmt werden sollte, ergab sich die Notwendigkeit, die Grenzen festzulegen, innerhalb deren keine Disproportionierung von Manganat(V) eintrat. Die Untersuchung musste sich demgemäss nicht nur auf die $NaOH$ -Schmelzen erstrecken, in denen unter allen Bedingungen fast nur Manganat(V) vorkommt, sondern auch auf die KOH -Schmelzen, die im Gleichgewicht stets noch grosse Anteile von Manganat(V) enthalten.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde das Mangan in Form von $KMnO_4$ (Merck, p. A.) und $NaMnO_4$ (R. de Haen, rein) in kleinen Anteilen zugegeben. Infolge der hohen Extinktion der Lösungen war es notwendig, die Beleuchtung durch Verwendung einer kleinen Leitz-Projektionslampe zu verstärken.

2. Die Versuchsergebnisse

a) KOH-Schmelzen

In Tabelle 10 sind sämtliche Messwerte unter Angabe des Wasserdampfpartialdrucks und der Atmosphäre mitgeteilt und zum Teil in Abb. 15 graphisch wiedergegeben. Die angeführten Werte bezeichnen die Grenzen unterhalb bzw. oberhalb deren unter den angegebenen Bedingungen eine Abscheidung von MnO_2 unter Disproportionierung des im Gleichgewicht mit vorliegenden Manganats(V) erfolgte. Wie man aus Abb. 15 ersieht, trat die Disproportionierung unter den gewählten Bedingungen schon bei überraschend geringen Manganatgehalten ein. Die Abhängigkeit der Disproportionierungs-Grenzkurven von Temperatur, Wasserdampf- und Sauerstoffpartialdruck ist offenbar recht kompliziert. In reinem Sauerstoff tritt die Disproportionierung bei merklich kleinerem Manganatgehalt der Schmelzen ein als bei kleinerem Sauerstoffdruck, obwohl man eigentlich das Umgekehrte erwarten sollte, da die Konzentration des die Disproportionierung verursachenden Manganats(V) in reinem Sauerstoff geringer ist. Andererseits ist sowohl in reinem Sauerstoff wie in Stickstoff mit 1% Sauerstoff das Feld der klaren Schmelzen umso schmaler, je grösser der Wasserdampfgehalt der Schmelze ist. Im Ganzen liegen aber noch zu wenig Messpunkte vor, um eindeutige Schlüsse ziehen zu können. Im Bereich der klar bleibenden Schmelzen schied sich kein Manganat(VI) oder Manganat(V) aus, so dass Bestimmungen der Löslichkeit nicht möglich waren.

b) NaOH-Schmelzen

In Tabelle 11 und Abb. 16 sind die Messwerte für das System Na_3MnO_4 -NaOH- H_2O wiedergegeben. Für die Beurteilung der Messpunkte gilt das beim System K_2MnO_4 -KOH- H_2O Gesagte. Die Versuche mit NaOH wurden nur in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, da bei reiner Sauerstoff-Atmosphäre und niedrigem Wasserdampfpartialdruck grössere Mengen von grünem Manganat(VI) neben blauem Manganat(V) aufzutreten scheinen.

Nach dem Verlauf der Disproportionierungs-Grenzkurve in Abb. 16 und der nunmehr bekannten Löslichkeitskurve von Na_3VO_4 war kaum zu erwarten, dass sich Na_3MnO_4 aus der NaOH-Schmelze unter den vorliegenden Versuchsbedingungen abscheidet. Eine Bestimmung der Löslichkeit war auch hier wegen der vorzeitig eintretenden Braunsteinabscheidung nicht möglich, obwohl diese erst bei wesentlich höherer Konzentration eintrat als bei Kaliummanganat. Weitere Hinweise über das Verhalten der Manganate finden sich in Abschnitt VII.

Tabelle 10

Disproportionierungsgleichgewicht in manganathaltigen

KOH-Schmelzen

Spülgas: $N_2 + 1\% O_2$

P_{H_2O}	g KOH titr.	g $KMnO_4$	Gew. % Mn	Abscheidung von MnO_2 Temp. °C	
24 Torr	3. 32130	0.02050	0.21	< 408	> 470
	3. 32130	0.04113	0.42	< 408	> 467
	2. 32130	0.05550	0.64	< 408	> 446
76 Torr	3. 32130	0.01025	0.10	< 208	bis 500 klar
	3. 32130	0.02050	0.21	< 225	> 492
	3. 30170	0.04018	0.42	< 392	> 475
	3. 32130	0.05550	0.64	Keine vollst. Auflösg. bis 500	

Spülgas: 100% O_2

38 Torr	3. 30170	0.01457	0.15	< 408	> 435
	3. 30170	0.02910	0.30	< 410	> 427
	3. 30170	0.04018	0.42	Steig. Zers. m. steig. Temp.	
76 Torr	3. 57100	0.00665	0.06	< 150	bis 500 klar
	3. 31700	0.01457	0.14	Keine vollst. Auflösg. bis 500	
190 Torr	3. 57100	0.00665	0.06	< 139	bis 500 klar
	3. 57100	0.01687	0.16	Keine vollst. Auflösg. bis 500	

Tabelle 11

Disproportionierungsgleichgewicht in manganathaltigen
NaOH-Schmelzen

Spülgas: $N_2 + 1\% O_2$

P_{H_2O}	g NaOH titr.	g $NaMnO_4$	Gew.% Mn	Abscheidung von MnO_2 Temp. °C	
38 Torr	3.76850	0.03707	0.38	< 338	bis 500 klar
	3.76850	0.06880	0.70	< 338	" 500 "
	3.76850	0.10928	1.11	< 366	" 500 "
	3.16850	0.16325	1.65	Keine vollst. Auflösg. bis 500	
76 Torr	3.69240	0.01530	0.14	< 333	bis 500 klar
	3.69240	0.03804	0.36	< 333	" 500 "
	3.69240	0.06765	0.63	< 334	" 500 "
	3.69240	0.09131	0.85	< 342	" 500 "
	3.69240	0.11498	1.07	< 363	" 500 "
	3.69240	0.14058	1.31	< 400	" 500 "
	3.69240	0.16609	1.54	< 450	" 500 "

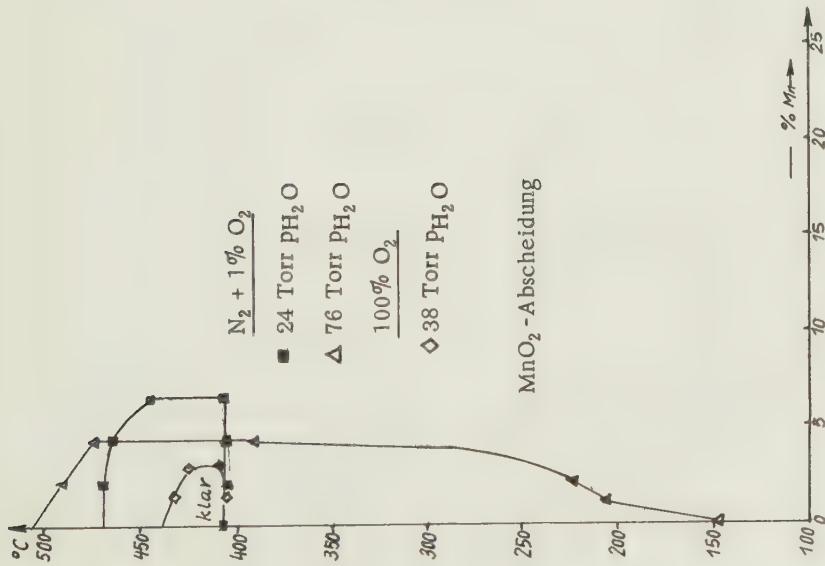


Abb. 15 Manganat-Gleichgewichte in KOH

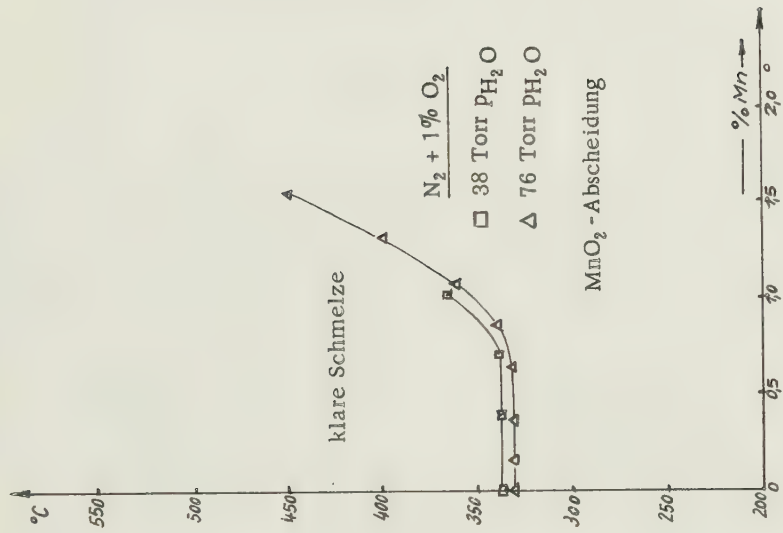


Abb. 16 Manganat-Gleichgewichte in NaOH

VII. Qualitative Versuche mit manganathaltigen Alkalihydroxydschmelzen

1. Allgemeines

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeit von Manganaten in Alkalihydroxydschmelzen wurden einige Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Manganoxyde in Alkalihydroxydschmelzen und die Umsetzung von Manganaten mit Oxydations- und Reduktionsmitteln bei vollständigem Ausschluss von Sauerstoff ausgeführt. Solche Versuche lassen sich in der "hängenden Schmelze" schlecht durchführen, da beim Einwerfen einer Substanz vielfach eine heftige Reaktion einsetzt, die das Herabfallen der Schmelze bewirkt oder zur Verunreinigung der unteren Abschlussplatte führt, so dass die Beobachtung empfindlich gestört oder vollkommen unmöglich ist. Ausserdem könnten beim Eintragen der Substanz geringe Mengen Sauerstoff eindringen und die Beobachtungen verfälschen. Das Eintragen des Oxydations- oder Reduktionsmittels in die erstarrte Schmelze kam nicht in Betracht, da die Reaktionen unter den eingestellten Bedingungen beobachtet werden sollten. Es war deshalb notwendig diese Untersuchungen mit einer anderen Versuchsanordnung durchzuführen, welche diesen Anforderungen genüge.

2. Die Versuchsanordnung

a) Die Apparatur

Die zu dem folgenden Versuche benutzte Apparatur unterschied sich im wesentlichen nur durch die Art des Reaktionsgefäßes und der Beheizung von der für die "hängende Schmelze" benutzten Anordnung.

Die Gasreinigung und Herstellung des Gasgemisches sowie die Beladung des Gases mit Wasserdampf erfolgte in der in Abschnitt II, 2 beschriebenen Weise. Es dürfte von Interesse sein, darauf hinzuweisen, dass die zuerst verwendete Methode zur Entfernung von O_2 nach Meyer und Ronge (11) den Anforderungen nicht genüge (Auftreten farbiger Manganate nach Red.), obwohl nachgereinigter Bombenstickstoff der Firma Linde verwendet wurde. Offenbar hatte die Aktivität des Kupfers im Laufe der Zeit stark nachgelassen. Die Störung konnte durch Verwendung von PTS-Katalysator (BASF) beseitigt werden.

Das Reaktionsgefäß (Abb. 17) bestand aus einem unten zugeschmolzenen Glasrohr von 42 mm lichter Weite und 158 mm Höhe, an dessen oberen Ende eine NS 50-Hülse angesetzt war; es diente zur Aufnahme des Goldtiegels, in welchem

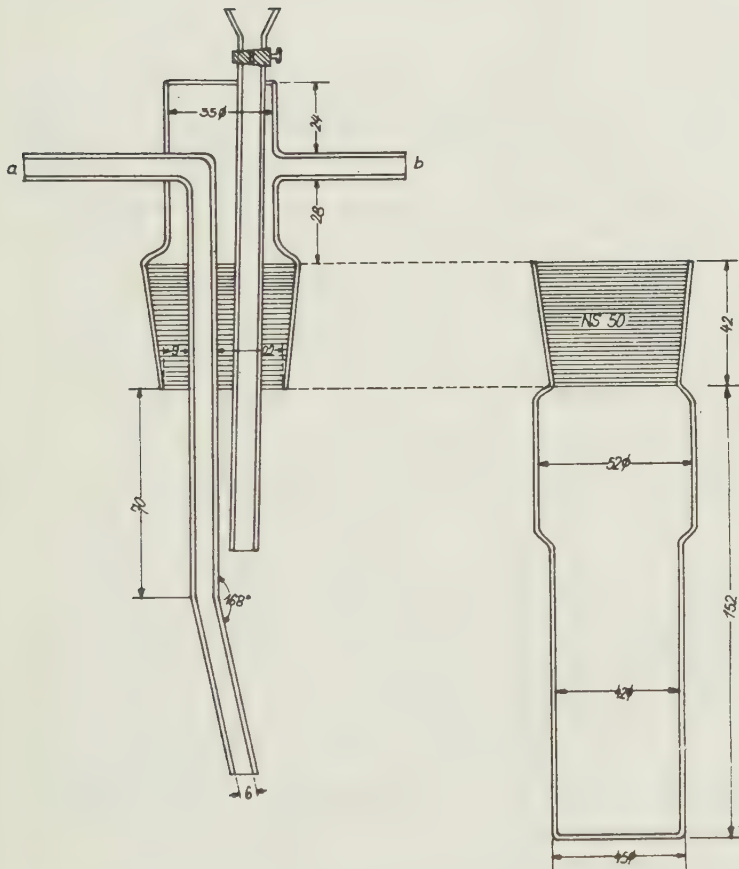


Abb. 17 Reaktionsgefäß

die Versuche durchgeführt wurden. Der Aufsatz war ebenso wie die Gaszuleitung mit Schniewindt'schen Heizschnüren umwickelt und auf 120° beheizt, um die Kondensation von Wasser zu vermeiden. Er bestand aus einem Glasrohr von 35 mm Durchmesser mit angesetztem NS 50-Kern und zwei eingeschmolzenen Röhrchen

(Abb. 17), welche der Zu- (a) und Ableitung (b) des Spülgases dienten. Das obere Ende des Aufsatzes war plan, um eine gute Beobachtung zu ermöglichen. Oben war ein Trichterrohr ($\varnothing$ 7 mm) eingeschoben, das nach unten bis dicht über den Rand des Goldtiegels ins Reaktionsgefäß führte, während oben ein Hahn (4 mm Bohrung) und ein kleines Trichterchen angebracht war, so dass man Substanz ohne Luftzutritt einwerfen konnte. Während dieser kurzen Zeit wurde jeweils die normale Ausströmöffnung verschlossen.

Die Beheizung des Reaktionsgefäßes erfolgte mittels eines hierzu gebauten Widerstandsofens von 1300 Watt Leistung. Die technischen Daten wurden dem Buch von H. Lux "Anorganische Experimentierkunst" entnommen.

Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Regeltransformator unter Vorschaltung eines Ampèremeters. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Temperatur auf $\pm 8^\circ$ konstant zu halten.

Das zur Temperaturmessung verwendete Thermoelement war im Ofen fixiert. Die Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Thermoelement wurde durch Eichung bestimmt und betrug konstant 30° .

b) Durchführung der Versuche

Alle Versuche wurden in einem Tiegel aus reinem Gold von 18 mm Durchmesser und 20 mm Höhe durchgeführt.

Bei Beginn jedes Versuchs stellte ich zuerst den Gasstrom (reiner Stickstoff) auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h ein. Der Goldtiegel wurde mit jeweils 10 Plätzchen KOH oder NaOH (etwa 1.75 bzw. 1.90 g) und etwa 1-2 mg des jeweils verwendeten Manganoxys beschickt und dann in das Reaktionsgefäß gebracht. Bei den hier angewandten geringen Mengen Manganoxyd war die Schmelze klar und durchsichtig. Nachdem das Reaktionsgefäß in den Ofen eingesetzt und an die Gaszuführung angeschlossen war, schaltete ich die Heizschnüre und etwa 5 Minuten später den Heizofen und die Sättigerheizung ein, welche schon vorher auf die gewünschte Temperatur eingestellt waren. Nach etwa zwei Stunden, wenn sich das Gleichgewicht in der Schmelze eingestellt hatte, begann ich mit den Beobachtungen, indem ich kleine Mengen von Oxydations- oder Reduktionsmitteln durch die oben erwähnte Vorrichtung in die Schmelze einwarf.

3. Verhalten manganathaltiger Schmelzen gegen Reduktionsmittel

Die Versuche wurden jeweils in KOH- und in NaOH-Schmelzen durchgeführt, wobei KMnO_4 , MnO_2 oder graugrünes MnO in kristalliner Form als Ausgangsmaterial dienten. Es wurden Wasserdampfpartialdrucke von 38, 190 und 380 Torr und Temperaturen von 250, 300, 350 und 400° angewandt. Die mit MnO_2 und KMnO_4 versetzten Schmelzen zeigten in KOH durchweg grüne, in NaOH dagegen blaue Farbe, obwohl der Schmelzvorgang in reiner Stickstoffatmosphäre stattfand. Die Schmelzen mit MnO waren farblos und klar; sie enthielten jedoch nur Spuren von Manganat (II). Eine Bestimmung der Löslichkeit nach der Methode der "hängenden Schmelzen" war wegen der ausserordentlich geringen Menge ($\ll 0.01\%$ MnO) nicht möglich.

Als Reduktionsmittel dienten $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, K_2SO_3 , KH_2PO_2 oder geringe Beimischungen von Wasserstoff.

Wenn man die angeführten Reduktionsmittel in kleineren Anteilen zugab, wurde die Farbe schrittweise bis zur vollständigen Entfärbung aufgehellt. Ein stufenweiser Übergang in niedrigere Wertigkeitsstufen schien durch Farbänderungen von grün- blaugrün- grün- farblos erkennbar; er konnte jedoch nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden. Sicher ist jedoch, dass bei vorsichtiger Reduktion unter den vorliegenden Bedingungen keine anderen Farbnuancen als die genannten auftreten.

Ob es sich bei dem hier als Endstufe auftretenden farblosen Manganat um die (IV)-wertige Oxydationsstufe oder um die (II)-wertige handelt, ist nicht sicher. Die Annahme, dass es sich um Manganat(II) handelt, hat jedoch mehr Wahrscheinlichkeit, obwohl die Löslichkeit von MnO in Alkalihydroxydschmelzen unter sauerstofffreiem Stickstoff äusserst gering ist.

Wie zu erwarten war, zeigten die mit MnO hergestellten farblosen Schmelzen auf Zusatz eines Reduktionsmittels keine Veränderung.

Eine unterschiedliche Wirkung der verschiedenen oben genannten Reduktionsmittel konnte nicht beobachtet werden. Auch ergab sich im Bereich der Versuchsbedingungen weder ein Einfluss der Temperatur noch des Wasserdampfpartialdruckes.

4. Verhalten manganathaltiger Schmelzen gegen Oxydationsmittel

Zur Bereitung der Schmelzen, deren Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft wurden, dienten die gleichen Manganverbindungen wie bei den oben angeführten Versuchen; auch die Versuchsbedingungen waren dieselben.

Als Oxydationsmittel dienten KNO_3 , KJO_3 , Na_2O_2 oder Sauerstoff. Setzte man die erwähnten Oxydationsmittel in kleiner Menge den durch Zusatz von MnO_2 oder KMnO_4 bereiteten Schmelzen zu, so war stets eine "Erhöhung der Farbintensität bei gleichbleibendem Farbton" zu beobachten. Die Intensität der Farbvertiefung hing von der Menge der Oxydationsmittel ab, liess sich jedoch bei gleicher Manganatkonzentration nicht beliebig erhöhen. Bei den "hängenden Schmelzen" konnten bei Löslichkeitsversuchen gleichartige Beobachtungen gemacht werden, die durch die Abscheidung von feinstverteiltem MnO_2 verursacht wurden. Bei längerer Versuchsdauer trat eine Vergröberung des MnO_2 ein, was wieder eine geringe Schwächung der Farbintensität bewirkte. Man darf annehmen, dass auch die oben erwähnte scheinbare Erhöhung der Farbintensität nur auf Braunsteinabscheidung zurückzuführen ist.

Bei den mit MnO versetzten KOH -Schmelzen trat bei Zugabe geringster Mengen eines Oxydationsmittels oder von Spuren Sauerstoff sofort Grünfärbung auf, was nur möglich ist, wenn Manganat in gelöster Form in der Schmelze vorliegt. Diese Färbung wurde bei weiterem Zusatz von Oxydationsmitteln intensiver. Nach völliger Oxydation des Manganat(II) verhielten sich diese Schmelzen wie die mit MnO_2 oder KMnO_4 hergestellten.

NaOH -Schmelzen zeigten ein völlig anderes Verhalten; hier konnte auch bei Verwendung grösserer Gaben eines Oxydationsmittels keine bleibende Veränderung des blauen Manganats(V) beobachtet werden. Dagegen wurde verschiedentlich das vorübergehende Auftreten einer Grünfärbung, welche höchstens eine Sekunde anhielt, festgestellt; anschliessend zeigten die Schmelzen wieder ihr ursprüngliches Aussehen. Dauernde Grünfärbung wurde bei Versuchen mit reinem Sauerstoff unter 38 Torr Wasserdampfpartialdruck in der "hängenden NaOH -Schmelze" beobachtet. Auch in NaOH -Schmelzen scheint somit Manganat(VI) bei geringem Wassergehalt der Schmelze aufzutreten. Diese grüngefärbten NaOH -Schmelzen verhielten sich im übrigen wie Manganat(VI)-haltige KOH -Schmelzen. Denn auch hier zeigte sich die Ausscheidung von MnO_2 bereits bei geringen Manganatkonzentrationen, welche etwa denen in den KOH -Schmelzen entsprechen.

Farblose Schmelzen, die unter Zusatz von MnO bereitet waren, oxydierten sich bei Zutritt geringer Mengen Sauerstoff augenblicklich zu blauem Manganat(V); eine zwischen +II und +V liegende Oxydationsstufe scheint somit nicht aufzutreten.

Ein Einfluss der Temperatur oder des Wasserdampfpartialdrucks auf das Verhalten der Schmelzen konnte bei den eben genannten Versuchen nicht festgestellt werden.

VIII. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der Löslichkeit von Alkalinanaten, Alkalichromaten und Alkalimanganaten in Alkalihydroxydschmelzen bei definiertem Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck über der Schmelze. Im Zusammenhang damit wurden die Disproportionierungsgleichgewichte der Manganate in diesen Schmelzen für einen grösseren Bereich der Versuchsbedingungen ermittelt. Da auch über die Änderung der Schmelzpunkte von KOH und NaOH mit dem Wasserdampfpartialdruck nichts bekannt war, wurde auch diese Angelegenheit in die Untersuchungen mit einbezogen.

Die Versuche wurden jeweils bei 38, 76 und 190 Torr Wasserdampfpartialdruck nach der Methode der "hängenden Schmelzen" unter visueller Beobachtung der Abscheidung des Bodenkörpers durchgeführt. Dabei wurde die Schmelze in einem senkrecht stehenden, beiderseits offenem Rohr durch Überdruck in der Schwebe gehalten.

In reinem KOH -Schmelzen konnte der in der neueren Literatur zu 412° angegebene Schmelzpunkt bestätigt werden. Mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck sinkt die Schmelztemperatur zuerst langsam, zwischen 65 und 70 Torr jedoch sprunghaft um etwa 250° .

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Natriumhydroxyds wurde höher als bisher, nämlich bei 338° gefunden. Die Schmelztemperatur sinkt mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck langsam ab, ohne bis 190 Torr einen stärkeren Abfall zu zeigen.

Im System K_3VO_4 - KOH - H_2O wurden die Löslichkeiten unter den genannten drei Wasserdampfdrucken bei Temperaturen bis 500° festgelegt. Bei 190 Torr Wasserdampfpartialdruck zeigt sich ein eigenartiger Verlauf der Löslichkeitskurve, der mit dem Auftreten eines Hydrats unterhalb 220° zusammenhängt.

Das System $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ wurde in entsprechender Weise untersucht; die Löslichkeit hängt hier nur wenig vom Wasserdampfpartialdruck, jedoch stark von der Temperatur ab.

Bei der Untersuchung des Systems $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$ wurde in Sauerstoffatmosphäre ein völlig anderer Kurvenlauf gefunden als in Stickstoff. Daraus geht hervor, dass Chromat unter den genannten Bedingungen oberhalb 380° in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeht.

Im System $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ liegen anscheinend kompliziertere Verhältnisse vor, die noch nicht geklärt werden konnten; es erscheint fraglich, ob hier das Chrom überhaupt in der Oxydationsstufe 6 auftritt.

Bei den Manganatsystemen konnte das ursprünglich gesetzte Ziel, die Festlegung der Löslichkeitsgleichgewichte des Manganats(V) und Manganats(VI) nicht erreicht werden, da schon bei überraschend geringen Manganatkonzentrationen Disproportionierung unter Abscheidung von MnO_2 eintrat. Der Bereich der Versuchsbedingungen, unter denen eine Disproportionierung unterbleibt, liess sich bei KOH- und NaOH-Schmelzen abgrenzen.

IX. Literaturverzeichnis

- (1) B. Wendrow und K. A. Kobe, Chem.Rev. (1954) 891
- (2) J. E. Ricci und F. J. Loprest, J. Amer. chem. Soc. 75 (1957) 1226
- (3) H. Lux und G. v. Szadkowski, Dipl. Arb. Univ. München 1958
- (4) N. Bayley und M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) (1957) 246
- (5) H. Lux und T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. 285 (1956) 246
- (6) H. Lux und E. Renauer, Dissert. T. H. München 1959
- (7) H. Lux, Z. Elektrochem. 45 (1939) 306
- (8) H. Lux und R. Kuhn, Z. anorg. allg. Chem. 298 (1959) 285
- (9) W. I. Müller und E. Graf, Chem. Apparatur 28 (1941) 97
- (10) H. Lux und E. Mack, unveröffentlicht
- (11) F. R. Meyer und G. Graf, Z. anorg. allg. Chem. 52 (1939) 637



Lebenslauf

Erhard Betz, geb. 5. Februar 1929 in Eichstätt/Bay., als Sohn des Oberbürgermeisters Otto Betz und seiner Ehefrau Erna geb. Hofmann, besuchte von 1935-1939 die Volksschule Eichstätt. Im September 1939 trat ich an die Oberschule Eichstätt über, die ich 1949 mit dem Abbitur verließ.

Im Wintersemester 1949/50 und im Sommersemester 1950 war ich an der philosophischen Hochschule Regensburg immatrikuliert. Seit Wintersemester 1950/51 war ich an der Universität München zum Studium der Chemie immatrikuliert, wo ich 1954 die Diplomchemiker-Vorprüfung und 1957 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte.

Von 1957 bis 1960 fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hermann Lux meine Diplom- und Doktorarbeit am anorganisch-chemischen Institut der Universität München.

Introduction

The purpose of this study is to investigate the effects of the proposed system on the performance of the system. The study is divided into two main parts: a theoretical analysis and an experimental evaluation. The theoretical analysis is based on the principles of the system and the experimental evaluation is based on the results of the experiments.

The theoretical analysis is based on the principles of the system and the experimental evaluation is based on the results of the experiments. The study is divided into two main parts: a theoretical analysis and an experimental evaluation. The theoretical analysis is based on the principles of the system and the experimental evaluation is based on the results of the experiments.

The study is divided into two main parts: a theoretical analysis and an experimental evaluation. The theoretical analysis is based on the principles of the system and the experimental evaluation is based on the results of the experiments.

